

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ŠTÚDIUM GENEROVANIA, ZÁCHYTU A ATOMIZÁCIE PRCHAVÝCH
HYDRIDOV PRE METÓDY ATÓMOVEJ SPEKTROMETRIE

-

VZÁJOMNÉ INTERFERENCIE HYDRIDOV As, Bi, Sb a Se PRI ICH
ZÁCHYTE V GRAFITOVOM ATOMIZÁTORE

DISERTAČNÍ PRÁCE

PhD THESIS

AUTOR PRÁCE

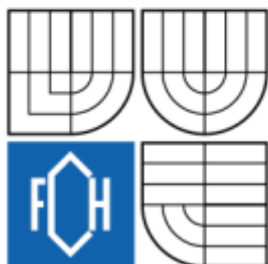
AUTHOR

RNDr. ZUZANA FURDÍKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL
PROTECTION

ŠTÚDIUM GENEROVANIA, ZÁCHYTU A ATOMIZÁCIE PRCHAVÝCH HYDRIDOV PRE METÓDY ATÓMOVEJ SPEKTROMETRIE – VZÁJOMNÉ INTERFERENCIE HYDRIDOV As, Bi, Sb a Se PRI ICH ZÁCHYTE V GRAFITOVOM ATOMIZÁTORE

STUDY OF GENERATION, TRAPPING AND ATOMIZATION OF HYDRIDE FORMING ELEMENTS
FOR ATOMIC SPECTOMETRY METHODS –
MUTUAL INTERFERENCE EFFECTS IN TRAPPING ARSENIC, BISMUTH, ANTIMONY AND
SELENIUM HYDRIDES WITHIN A GRAPHITE TUBE ATOMIZER

DISERTAČNÍ PRÁCE
PhD THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

RNDr. ZUZANA FURDÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Prof. RNDr. HANA DOČEKALOVÁ, CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0014/2008	Akademický rok: 2008/2009
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	RNDr. Zuzana Furdíková	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2805)	
Studijní obor:	Chemie životního prostředí (2805V003)	
Vedoucí dizertační práce:	prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.	
Konzultanti dizertační práce:		

Název dizertační práce:

STUDIUM GENEROVÁNÍ, ZÁCHYTU A ATOMIZACE TĚKAVÝCH HYDRIDŮ
PRO METODY ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE

Zadání dizertační práce:

Studovat mechanismus vzájemných interferencí při kolekci hydridotvorných prvků (arzenu, antimónu, bizmutu a selénu) v komerčních grafitových atomizátorech s L'vovovou platformou a na základě získaných poznatků navrhnout postup pro eliminaci těchto interferencí.

Termín odevzdání dizertační práce: 10.4.2009

Dizertační práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

RNDr. Zuzana Furdíková
Student(ka)

prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 28.9.2003

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V dizertačnej práci bolo preštudované vzájomné pôsobenie hydridotvorných prvkov (arzénu, antimónu, bizmutu a selénu) pri ich zachytávaní na platforme priečne vyhrievanej grafitovej trubice atomizátora (THGA), ktorá bola modifikovaná irídiom. Na skúmanie vzájomných interferencií týchto prvkov v plynnej fáze bol vyvinutý dvojkanálový systém na generovanie hydridov, ktorý zabezpečil oddelené nezávislé generovanie hydridov analytu (antimón, selén) a interferentu, a ich súčasné alebo postupné vnášanie do priestoru atomizátora. Okrem sledovania vplyvu množstva analytu a modifikátora bol študovaný i vplyv teploty kolekcie a zloženie plynnej fázy. Bol navrhnutý nový jednoduchý postup eliminácie interferencií modifikáciou plynnej fázy prídavkom podstechiometrického množstva kyslíka voči chemicky generovanému vodíku. Výsledkom riešenia dizertačnej práce je poznanie mechanizmu vzájomných interferencií hydridotvorných prvkov vedúce k ich eliminácii.

ABSTRACT

Interference effects of co-generated hydrides of arsenic, antimony, bismuth and selenium on trapping behavior of selenium and antimony hydrides (analytes) within iridium modified, transversely heated graphite tube atomizer (THGA) were investigated. A twin-channel hydride generation system was used for independent separate generation and introduction of analyte and interferent hydrides, i.e. in simultaneous and/or sequential analyte-interferent and interferent-analyte mode of operation. Influence of the analyte and modifier mass, interferent amount, trapping temperature and composition of the gaseous phase was studied. A simple approach for elimination of mutual interference effects by modification of the gaseous phase with oxygen in substoichiometric ratio to chemically generated hydrogen is proposed and suppression of these interference effects is demonstrated. A hypothesis on mechanism of trapping and mutual interference effects is drawn.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

antimón, arzén, bizmut, selén, kolekcia hydridov, vzájomné interferencie, grafitový atomizátor, irídiový modifikátor

KEYWORDS

antimony, arsenic, bismuth, selenium, hydride trapping, mutual interference, graphite tube atomizer, iridium modifier

FURDÍKOVÁ, Z. *Štúdium generovania, záchytu a atomizácie prchavých pre metódy atómovej spektrometrie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 143 s. Vedúci dizertačnej práce prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som dizertačnú prácu vypracovala samostatne, a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Dizertačná práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemické VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho dizertačnej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis doktorandky

POĎAKOVANIE

Rada by som poďakovala mojej školiteľke Prof. RNDr. Hane Dočekalové, CSc. a svojmu špecializovanému školiteľovi Doc. RNDr. Bohumilu Dočekalovi, CSc. za odbornú pomoc v priebehu môjho doktorského štúdia. Ďalej by som rada vyjadrila poďakovanie všetkým kolegom, hlavne Mgr. Janovi Kratzerovi a pracovníkom Ústavu analytické chemie Akademie Věd České Republiky za ich pomoc a odborné rady.

Za morálnu pomoc ďakujem manželovi a rodičom.

SÚHRN

Predložená dizertačná práca sa zaoberá vzájomným pôsobením hydridotvorných prvkov (arzénu, antimónu, bizmutu a selénu) pri ich zachytávaní na platforme modifikovanej priečne vyhrievanej grafitovej trubice atomizátora (THGA). Na posúdenie vzájomných interferencií týchto prvkov v plynnej fáze bol použitý dvojkanálový systém na generovanie hydridov, ktorý zabezpečil oddelené generovanie hydridov analytu (antimón, selén) a interferentu, a ich súčasné alebo postupné vnášanie do priestoru atomizátora. Okrem sledovania vplyvu množstva analytu, interferentu a modifikátora bol študovaný i vplyv teploty kolekcie a zloženia plynnej fázy. Z pozorovaných výsledkov boli sformulované závery a hypotézy o mechanizme kolekcie hydridov v grafitovom atomizátore.

Na základe štúdia zachytávania samotných hydridov selénu alebo antimónu bez interferentu v grafitovej trubici s permanentným modifikátorom (Ir) bolo zistené, že množstvo zachyteného analytu rastie so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora až do 200 μg Ir. Súčasne bol pozorovaný stabilizujúci účinok modifikátora, ktorý sa prejavoval pri vyšších množstvách modifikátora posunom objavenia signálu k vyšším časovým hodnotám. Zvýšením množstva modifikátora vzrastá počet aktívnych miest, potrebných pre stabilné zachytenie analytu, a tým rastie kapacita povrchu pre kolekciu, ako potvrdil i priebeh izoteriem. Z priebehu signálov analytu v závislosti na teplote kolekcie a na množstve modifikátora bolo možné vyvodiť, že sa analyt zachytáva dvoma mechanizmami, a že analyt je prítomný v dvoch formách. Teplotne menej stabilná forma sa vytvára hlavne pri nízkych množstvách modifikátora a zostáva zachytená pri teplotách do 600 °C. S rastúcim množstvom modifikátora sa postupne tvorí teplotne stabilnejšia forma, ktorá prevláda pri množstve modifikátora nad 5 μg Ir.

Pri teplotách pod 600 °C je analyt zachytávaný na modifikovanom povrchu chemisorpciou. Zachytenie analytu na povrchu platformy súvisí s vodíkovými radikálmi, vznikajúcimi reakciou chemicky generovaného vodíka so stopami kyslíka za katalýzy irídia na modifikovanom povrchu platformy. Voľné radikály reagujú s prchavým hydridom za vzniku medziproduktu rozkladu hydridu, ktorý je zachytávaný na povrchu irídia. V závislosti na množstve modifikátora môžu byť pri nízkych teplotách pozorované obe spomínané formy zachyteného analytu.

Mechanizmus zachytávania analytu na modifikovanom povrchu grafitovej platformy pri teplotách nad 600 °C je založený na interakcii hydridu analytu s vodíkovými radikálmi, produkovanými reakciou vodíka a kyslíka samovoľne, bez katalýzy, už v plynnej fáze nad povrchom platformy a následnou adsorpciou produktu rozkladu na povrchu platformy.

Interferencie pri kolekcií hydridov môžu nastať vo fáze tvorby zachytiteľných foriem analytu, teda ovplyvnením tvorby voľných radikálov vodíka, alebo pri zachytávaní týchto produktov.

Najzávažnejšie interferencie arzénu, antimónu a bizmutu ovplyvňujúce kolekciu selénu boli spôsobené pri teplotách nad 600 °C, kedy dochádzalo už v plynnej fáze ku konkurenčným interakciám hydridov interferentu a selénu s vodíkovými radikálmi. So zvyšujúcou sa koncentráciou interferentu klesala pravdepodobnosť reakcie hydridu selénu s vodíkovými radikálmi a teda niektoré vznikajúce formy analytu nemohli byť účinne zachytávané. Pri teplotách pod 600 °C pravdepodobne dochádzalo ku konkurenčnej interakcii oboch hydridov až na modifikovanom povrchu, pričom analyt bol zachytávaný v oboch formách, ako tepelne nestabilnej, tak stabilnej.

Interferencie ostatných skúmaných prvkov tvoriacich prchavé hydridy pri kolekcii antimónu neboli také závažné ako interferencie u selénu, čo sa dá vysvetliť výraznou afinitou antimónu voči kyslíku oproti ostatným prvkom, tak ako ukázali termodynamické výpočty.

Literatúra zaznamenáva podobné výsledky, dosiahnuté pri kolekcii hydridov spomínaných prvkov na povrchu molybdénu.

Poznanie predošlých súvislostí viedlo k záveru, že zvýšením množstva voľných vodíkových radikálov jednak pri teplotách nižších než 600 °C, jednak pri vyšších teplotách, by mohlo interferenciu odstrániť, pokiaľ sa nezmení kvalita povrchu, na ktorom dochádza k zachytávaniu. Pridávanie kyslíka do nosného plynu (argónu) v podstechiometrickom množstve voči vodíku, chemicky generovanému rozkladom tetrahydridoboritanu, viedlo vo veľkej miere k potlačeniu popísaných interferencií a tým potvrdilo zhora uvedené hypotézy o mechanizmoch zachytávania a interferencií.

K posúdeniu možných interferencií boli využité termodynamické výpočty rovnovážneho zloženia pre modelové sústavy analyt-interferent za konštantnej teploty a tlaku, a za predpokladu ideálneho chovania všetkých fáz. Na základe týchto výpočtov možno usúdiť, že interferencie pri kolekcii selénu sú vyvolávané tvorbou polyatomických foriem interferentu, a to vďaka nedostatku vodíkových radikálov v reakčnej zóne. Tieto špecie interferentu konkurujú za teplôt nižších ako 600 °C s analytom, obsadzujú aktívne miesta na modifikovanom grafitu a čiastočne slabo viažu analyt. Za vyšších teplôt nie sú tieto špecie zachytávané a vedú k strate analytu. Prídavkom kyslíka dochádza jednak ku zvýšeniu množstva reaktívnych vodíkových radikálov a jednak k premene polyatomických foriem interferentu na neinterferujúce oxidické formy. Vďaka vysokej afinite antimónu ku kyslíku, polyatomické formy antimónu nevznikajú, a interferencia antimónu nie je taká výrazná ako pre arzén a bizmut. Antimón v úlohe analytu je pre tieto svoje vlastnosti v prítomnosti interferentu minimálne ovplyvňovaný a modifikáciu plynnej fázy kyslíkom nie je potrebné pri stanovovaní tohto prvku prevádzať.

Výsledkom riešenia dizertačnej práce je poznanie mechanizmu vzájomných interferencií hydridotvorných prvkov vedúce k ich eliminácii alebo prevencii, zvýšenie robustnosti metódy stanovenia stopových množstiev významných esenciálnych (Se) a toxických prvkov (As, Sb). Bol navrhnutý nový jednoduchý postup eliminácie interferencií modifikáciou plynnej fázy prídavkom podstechiometrického množstva kyslíka voči chemicky generovanému vodíku.

OBSAH

1.	ÚVOD	9
2.	VÝSKYT, CHEMICKÉ FORMY, TECHNOLOGICKÝ VÝZNAM A TOXIKOLOGICKÉ ASPEKTY As, Bi, Sb a Se A ICH ZLÚČENÍN	10
2.1.	Arzén	10
2.2.	Antimón	11
2.3.	Selén	13
2.4.	Bismut	14
3.	METÓDY STANOVENIA PRVKOV TVORIACICH PRCHAVÉ HYDRIDY	15
3.1.	Prehľad analytických metód stanovenia	15
3.2.	Technika generovania hydridov	15
3.3.	Metódy generovania hydridov	16
3.4.	"IN SITU" kolekcia	17
3.5.	Vplyv modifikátora pri stanovení technikou "in situ"	21
3.6.	Vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov	21
4.	CIEĽ DIZERTAČNEJ PRÁCE	25
5.	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	26
5.1.	Chemikálie	26
5.2.	Inštrumentácia	26
5.3.	Pracovní postup	27
6.	VÝSLEDKY A DISKUSIA	31
6.1.	SELÉN	31
6.1.1.	Sledovanie vplyvu modifikátora na mieru zachytenia pri rastúcom množstve analytu	31
6.1.2.	Sledovanie vplyvu teploty na účinnosť zachytávania	36
6.1.3.	Sledovanie vplyvu doby zachytávania hydridu, objemu vzorky a zloženia plynnej fázy	36
6.1.4.	Interferencie	41
6.1.4.1.	Sledovanie vplyvu množstva modifikátora na mieru zachytávania v prítomnosti interferentu	41
6.1.4.2.	Sledovanie vplyvu teploty na účinnosť zachytávania v prítomnosti interferentu	41
6.1.4.3.	Sledovanie vplyvu množstva interferentu na účinnosť zachytávania analytu	47
6.1.4.4.	Sledovanie vplyvu interferentu na atomizáciu analytu	52
6.1.4.5.	Sledovanie vplyvu postupnosti vnášania hydridov analytu a interferentu pri zachytávaní v grafitovej trubici	53
6.1.4.5.1.	Vplyv teploty	53
6.1.4.5.2.	Vplyv množstva interferentu	54
6.1.4.6.	Termodynamické výpočty rovnovážneho zloženia pre modelové sústavy analyt-interferent a posúdenie možných interferencií	62

6.1.4.6.1.	Vplyv rôznych množstiev O ₂ (vzduchu) na zastúpenie špecií selénu v plynnej fáze bez a v prítomnosti interferentu.....	62
6.1.4.6.2.	Vplyv rôznych množstiev interferentu na zastúpenie špecií interferentu v plynnej fáze v prítomnosti stopového množstva kyslíka	65
6.1.4.6.3.	Vplyv rôznych množstiev kyslíka na zastúpenie špecií interferentu v plynnej fáze v prítomnosti 1 µg interferentu	72
6.1.4.7.	Vyhodnotenie výsledkov a vysvetlenie mechanizmu vzájomného pôsobenia hydridotvorných prvkov	75
6.1.4.8.	Štúdium možností eliminácie zistených interferencií modifikáciou plynnej fázy prídavkom kyslíka	78
6.2.	ANTIMÓN	84
6.2.1.	Sledovanie vplyvu modifikátora na mieru zachytávania pri rastúcom množstve analytu	84
6.2.2.	Sledovanie vplyvu teploty na účinnosť zachytávania	91
6.2.3.	Interferencie	91
6.2.3.1.	Sledovanie vplyvu teploty na účinnosť zachytávania v prítomnosti interferentu	91
6.2.3.2.	Sledovanie vplyvu množstva interferentu na účinnosť zachytávania analytu	94
7.	ZÁVER.....	97
8.	PREHLAD LITERATÚRY	100
9.	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	107
10.	ZOZNAM PRÍLOH	108
11.	PRÍLOHY.....	110

1. ÚVOD

Človek svojou činnosťou znečisťuje životné prostredie, predovšetkým jeho základné zložky – vodu, pôdu a ovzdušie, pričom nepriaznivo ovplyvňuje obeh chemických látok a vznikajú tak vážne škody na živých organizmoch. S rozvojom modernej techniky rastie veľmi rýchlo produkcia a spotreba kovov a metaloidov.

Stanovenie stopových množstiev niektorých z týchto prvkov, As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn a Te, ktoré tvoria prchavé kovalentné hydridy, má veľký význam v otázke ochrany životného prostredia vzhľadom na ich toxické vlastnosti. Obavy pred rozsiahlym znečisťovaním prostredia a prísne predpisy upravujúce čistotu povrchových vôd, pitných a odpadových vôd, pôdy, vzduchu a potravín ešte zvyšujú význam stanovenia týchto prvkov.

Zvýšený záujem o tieto prvky je však daný nielen toxikologickými aspektmi pôsobenia týchto kovov (As, Sb), ale aj významným miestom niektorých z nich v účinnej a správnej funkcii biologických systémov (Se).

Neustále sa zdokonaľujú metódy stanovenia mikrogramových a submikrogramových množstiev týchto prvkov vo veľkom množstve vzoriek. Jednou z metód, ktorá sa zásluhou svojej jednoduchosti a špecifickosti dostala do popredia, je atómová absorpčná spektrometria (AAS). Najpoužívanjšou v AAS je technika využívajúca generovanie prchavých kovalentných hydridov (HG-AAS). Tato technika je založená na redukcii analytu na hydrid, na uvoľnení hydridu do plynnej fázy a jeho následnej atomizácii v optickej ceste atómového absorpčného spektrometra. V porovnaní s klasickými technikami AAS je analyt pri tejto technike separovaný od matrice vzorky a skoncentrovaný. To vedie k zvýšenej citlivosti stanovenia a k výraznému obmedzeniu interferencií zložkami vzorky pri atomizácii analytu. Pritom sa používa relatívne technicky jednoduchá aparatura, nevyžadujúca vysoké náklady. Jednou z výhodných experimentálnych variant hydridovej techniky je kolekcia hydridu priamo v atomizátore, tzv. technika in-situ kolekcie. Pre tieto účely je povrch atomizátorov modifikovaný drahými kovmi. Veľmi často sa využíva irídium, pretože umožňuje modifikovať permanentne povrch grafitového atomizátora.

Hoci sa autori mnohých prác venujú štúdiu interferencií a ich eliminácii v hydridovej technike, sú vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov, vystupujúcich súčasne vo vzorke ako analyt a sprievodný prvok – potenciálny interferent, doposiaľ nepreštudovaným závažným typom interferencií. Tento typ interferencie môže bezpochyby významne ovplyvňovať správnosť analytickej metódy. Zámerom dizertačnej práce bolo preto študovať mechanizmus interferencií pri ich kolekcií v komerčných grafitových atomizátoroch modifikovaných irídiom a na základe toho potom nájsť možnosti ich potlačenia.

2. VÝSKYT, CHEMICKÉ FORMY, TECHNOLOGICKÝ VÝZNAM A TOXIKOLOGICKÉ ASPEKTY As, Bi, Sb a Se A ICH ZLÚČENÍN

2.1. Arzén

Arzén patrí pre svoju vysokú toxicitu oddávna medzi prvky prvoradého záujmu toxikológov a analytických chemikov. Hoci v čistej forme nie je jedovatý, zlúčeniny arzénu sa najčastejšie používali v starovekom travičstve. Arzenité ióny sú všeobecne toxickejšie ako arzeničné.

Obsah v pôde kolíše od stôp k hodnotám 40 mg.kg^{-1} . V nízkych koncentráciách sa vyskytuje vo vulkanických plynch, pramenitej i morskej vode. V nepatrných koncentráciách je preto prakticky vždy prítomný vo všetkých živočíšnych a rastlinných tkanivách a tekutinách. V prírode sa najčastejšie vyskytuje vo forme sulfidov, z ktorých najrozšírenejší je arzenopyrit FeAsS . Z hľadiska hygieny ovzdušia má význam vysoký obsah arzénu v niektorých druhoch uhlia, hlavne hnedého používaného pre energetické účely. V popole sa arzén nachádza vo forme arzenitanov a arzeničnanov železa, medi a vápnika. Časť arzénu je v pôde i vo vodnom prostredí metylovaná a vo forme mono-, di- a trimetylarzénu sa nachádza v ovzduší.

V pôde sa môžu obvyklé koncentrácie zvýšiť na stovky mg.kg^{-1} po niekoľkoročnom používaní postrekov arzénovými pesticídnymi preparátmi, v okolí hút spracúvajúcich rudy farebných kovov, prípadne pri ich ťažbe alebo v okolí tepelných elektrární spaľujúcich uhlie s vyšším obsahom arzénu. Arzén sa hromadí hlavne v povrchových vrstvách pôdy, čo môže byť časom pre rast niektorých rastlín nevhodné.

V prírodných vodách býva zvyčajne nízky obsah As, takže vyhovujú prísnej požiadavke pre pitné vody $0,05 \text{ mg.dm}^{-3}$. Pramenité vody obsahujú vyššie koncentrácie arzénu len vzácné. Boli zaznamenané hlavne v niektorých minerálnych a termálnych prameňoch. Najčastejšie sú však ako pramenité, tak i povrchové vody kontaminované arzénom v okolí baní, stavenísk, hút, spaľovní fosílnych palív a pod. Arzén sa vyskytuje vo vode prevažne ako As(V) , ale tiež v nestálych formách As(III) a býva často komplexne viazaný s organickými ligandmi. V neutrálnom prostredí prichádzajú do úvahy predovšetkým iónové formy H_2AsO_4^- a HAsO_4^{2-} a neiónová forma H_3AsO_3 . Pomer medzi anorganickým a metylovaným arzénom vo vodnom prostredí výrazne závisí na stupni jeho oživenia. Arzén má značnú schopnosť akumulovať sa v riečnych sedimentoch a vodných organizmoch. Biologickou činnosťou sa môžu tvoriť organické deriváty. Najvýznamnejšími organickými zlúčeninami arzénu sú arzenobetain, arzenocholin, rôzne metylované zlúčeniny arzénu, cukry a lipidy obsahujúce arzén. Ich prítomnosť bola zistená hlavne v morských organizmoch.

Najvyššie hodnoty metylovaných foriem boli stanovené v prihnojovaných jazerách a rybníkoch. Morská voda obsahuje obvykle $0,006 - 0,03 \text{ } \mu\text{g As.g}^{-1}$, avšak podstatne vyššie koncentrácie boli nájdené v okolí vyústení kanalizácie z priemyselných oblastí.

Oxid arzenitý, vznikajúci pri pyrometalurgickom spracovaní rúd, je základom výroby prakticky všetkých arzénových preparátov. S postupným nahradením arzénových pesticídov a insekticídov, účinnejšími a menej toxickými preparátmi, došlo k poklesu produkcie arzénu. Arzén je však stále súčasťou prostriedkov na konzervovanie dreva a koží. Menšie množstvo sa používa vo farmaceutickom priemysle, sklárstve, pre veterinárne účely, pri výrobe protiparazitálnych kúpeľov, otrávených vlnadidiel, niektorých herbicídov a pigmentov. Elementárny kovový arzén sa používa pri výrobe zliatin.

Ľudia sú vystavovaní pôsobeniu rôznych zlúčenín arzénu v anorganickej ale i organickej forme. Rozličné formy arzénu majú rôzne fyzikálnochemické vlastnosti a rôznu biologickú prístupnosť pre ľudský organizmus. Toxicky začína arzén pôsobiť v dávkach $30 - 50 \text{ mg}$,

najmenšie smrteľné dávky sa udávajú okolo 60 – 80 mg a priemerné smrteľné dávky sa pohybujú v rozmedzí 200 – 300 mg u dospelého človeka. Prudká otrava prebieha buď pod obrazom gastrointestinálneho syndrómu v dôsledku paralýzy kapilár mezenteria, pretože arzén je silný kapilarotoxický jed, alebo po požití enormne vysokých dávok, v prípade rýchleho vstrebania jedu rannou plochou poškodenej sliznice pod obrazom asfyktického syndrómu s rýchlym bezvedomím a obrnou krvného obehu a dýchania. Nazývame to akútne štádium otravy. V tabuľke 1 sú uvedené údaje o toxicite jednotlivých zlúčenín.

Klinický obraz chronickej otravy arzénom je pestrý. Popisované sú hlavne zmeny na koži a slizniciach, neurologické a hematologické zmeny. Zmeny osobnosti môžu byť súčasťou neurologických syndrómov otravy: bolesti hlavy, spavosť a v ťažkých prípadoch strata pamäti a zmätenosť. Udáva sa, že malé dávky arzenu stimulujú tvorbu krvi. Väčšie dávky, príp. dlhodobá expozícia, pôsobi na tvorbu krvi inhibične, pričom vzniká anémia.

Okrem iného má arzén tiež karcinogénne, mutagénne a teratogénne účinky. [1,2,3,4]

Tabuľka 1: Toxicita jednotlivých zlúčenín arzenu [5]

Zlúčenina	LD ₅₀ (mg/kg)	živočíšny druh
oxid arzenitý	385	potkan/ dospelý
arzenitan sodný	42	potkan/ dospelý
arzeničnan vápenatý	298	potkan/ dospelý
arzeničnan olovnatý	1 050	potkan/ dospelý
monometyl arzén	1 101	potkan/ dospelý
dimetyl arzén	1 315	potkan/ dospelý
trimetyl arzén oxid	10 600	myš/mláďa
arzenobetain	> 10 000	myš/mláďa
tetrametylarzónium chlorid	580	myš/mláďa
tetrametylarzónium jodid	890	myš/mláďa

2.2. Antimón

Antimón a jeho zlúčeniny patria k najstarším liečivým a kozmetickým prípravkom používaným už v biblických dobách. Od začiatku minulého storočia sa organické zlúčeniny antimónu používajú pri liečbe parazitálnych ochorení a majú preto doposiaľ významné miesto v tropickej medicíne.

Hoci antimón našiel značné využitie, dostáva sa tiež do životného prostredia, a tým aj do potravinového reťazca, čo môže mať nepriaznivý vplyv na ľudské zdravie. Toxicita antimónu závisí od jeho chemických foriem a oxidačného stavu. Sb (III) je toxiknejší ako Sb (V) a metylované formy sú menej toxické ako anorganické soli. Tabuľka 2 vykresľuje údaje o toxicite jednotlivých zlúčenín antimónu.

Antimón sa v prírode vyskytuje predovšetkým vo forme sulfidov, prípadne oxidov v oxidačných stavoch Sb (III) a Sb (V). Nachádza sa prakticky vo všetkých zložkách životného prostredia. V organických zlúčeninách to môžu byť metylované a fenylované formy. Jeho koncentrácia v zemskej kôre sa odhaduje na 0,2-0,3 ppm. Pitná voda by nemala podľa právnych noriem platných v ČR obsahovať viac ako 5 µg.dm⁻³ antimónu [6]. Do

životného prostredia sa dostáva antimón jednak z prírodných zdrojov (vulkanická činnosť, zvetrávanie hornín), ale najmä z priemyselných činností (spaľovanie fosílnych palív, ťažba uhlia a nerastných surovín, výroba olova a medi). Koncentrácie antimónu zistené v okolí baní a závodov taviacich olovenú a medenú rudu sú niekoľkonásobne vyššie ako na územiach, kde nedošlo k výraznému zásahu ľudskej činnosti do životného prostredia. Vo voľnom ovzduší sa nachádza v priemere $5,0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Sb, kým v ovzduší pracoviísk je ho priemerne $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Z priemyselných činností sa celosvetovo uvoľní odhadom $3,8\cdot 10^{10}$ g antimónu za rok.

Antimón sa používa pri výrobe legovaných ocelí, ktorým dáva protitrecie vlastnosti potrebné pri výrobe ložísk. Používa sa ďalej v typografii, pri výrobe akumulátorov, skla, keramických emailov, pigmentov, ďalej ako súčasť vulkanizačných činidiel a pri výrobe ohňovzdorných textílií.

Zlúčenina antimónu HPA23 (diantimoničnano-pentawolfram amónny) inhibuje reverznú transkriptázu u pacientov chorých na AIDS a napomáha zvyšovaniu obsahu krvných lymfocytov. Organoantimónové farmaceutiká sa používajú napríklad pri liečbe syfilisu a mnohých tropických parazitických chorôb. Sírne koloidy technécia a antimónu našli využitie pri detekcii lymfatického systému u pacientov so zhubnými melanómami. Diantimoničnanové komplexy sa rozsiahlo používajú v elektrónovej mikroskopii pre lokalizáciu vápnika vo vnútri buniek.

Akútna intoxikácia je charakterizovaná bolesťami brucha, zvracaním, hnačkami, dehydratáciou a bolesťami svalov. Prípady akútnej otravy antimónom u človeka sú pomerne vzácne. U exponovaných osôb sa prejavili príznaky dráždenia nosohltanu, hrtanu a spojiviek. Neskôr sa dostavili dýchacie problémy, ktoré u najviac postihnutých osôb prerástli k zvýšenej teplote, bolestiam v hrudníku a v nohách, u niektorých postihnutých bola zistená leukocytóza, neutrofilia, zvýšený podiel mladších leukocytov a zrýchlená sedimentácia. Antimón spôsobuje dráždenie tráviaceho ústrojenstva skôr ako pri rovnakej dávke arzénu, zvracanie je preto významným príznakom pri otrave antimónom. Nápadným príznakom pri akútnej otrave je aj šok. Vdychovanie antimónu má nepriaznivý vplyv predovšetkým na pľúca, pečeň a obličky. [7,8,9,10]

Zo zlúčenín antimónu je pomerne toxický plyný stiban (SbH_3). Koncentračný limit prijateľnej miery rizika pri pôsobení zdroja je za 24 hodín v priemere $1,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [5]. Závažné toxické účinky má tiež kovový antimón. Referenčná denná dávka pri chronickej expozícii pre ľudský organizmus (RfD) je $0,4 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{deň}$. Je to odhad každodennej expozície ľudskej populácie, ktorá pravdepodobne nepredstavuje žiadne riziko nepriaznivých účinkov. Vyjadruje sa ako hmotnosť danej látky vstrebaná jednotkou telesnej hmotnosti za jednotku času ($\text{mg}/\text{kg}/\text{deň}$). Referenčná koncentrácia pri chronickej inhalačnej expozícii pre ľudský organizmus je $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [11].

Tabuľka 2: Toxicita jednotlivých zlúčenín antimónu [5]

Zlúčenina	LD ₅₀ (mg/kg)	živočíšny druh
antimón	70 000	potkan
oxid antimonytý	> 34 600	potkan
vínan antimonylo-draselný hemihydrát	115	potkan
chlorid antimonytý	525	potkan

2.3. Selén

Selén je veľmi dôležitým esenciálnym prvkom pre ľudský organizmus. Kým voľný selén je netoxický, mnohé z jeho zlúčenín sú extrémne jedovaté, a spôsob ich pôsobenia je podobný ako u arzénu.

Zemská kôra obsahuje priemerne 0,05 - 0,09 mg/kg selénu. Vyskytuje sa väčšinou spolu so sírou a v ložiskách niektorých sulfidov kovov. Obsah selénu v prírodných vodách sa pohybuje medzi 0,1 - 400 µg/l, v pôdach medzi 0,06 - 1,8 ng/g. Obsah v atmosfére závisí od lokality, v ktorej je meraný. V mestách a na vidieku je to 0,27 - 8,3 ng/m³, pri mori 0,016 - 0,43 ng/m³.

V jednotlivých teritóriách existujú oblasti s vyššími alebo naopak nízkymi koncentráciami selénu v pôde. Stredné koncentrácie selénu sa vyskytujú v pôdach v Kanade (okrem provincie Ontário) a vo veľkej časti USA (predovšetkým v štátoch na atlantickom a pacifickom pobreží). Veľmi nízke koncentrácie selénu v pôde majú niektoré európske štáty (Fínsko, Švajčiarsko, Česko, Slovensko a Nový Zéland).

Selén sa môže vyskytovať vo forme anorganických aj organických zlúčenín. V biologických procesoch však hrajú kľúčovú úlohu organické zlúčeniny selénu - selénoaminokyseliny, peptidy obsahujúce selén, selénové deriváty nukleových kyselín, príp. iné zlúčeniny.

Množstvo selénu v ľudskom organizme je dané primárne jeho príjmom z potravín a sekundárne fyziologickým stavom organizmu. Rozdiely v hladinách selénu v potravinách vyplývajú z rôzneho obsahu Se v pôde, ktorý určuje množstvo Se v celom potravinovom reťazci. Celkový obsah selénu v pôde je nedostatočným ukazovateľom jeho biologickej prístupnosti. Rastliny môžu prijímať selén iba v určitých formách (tzv. biologicky prístupné alebo uvoľnitelné formy). Rozlíšenie rozdielnych chemických foriem selénu, a zvlášť formy biologicky prístupnej, je preto veľmi dôležité. Selén sa v pôde nachádza vo viacerých formách, a to vo forme voľných iónov (vodorozpustný), vymeniteľný, viazaný v organickej hmote, viazaný na rôzne minerály, ako sú sulfidy, karbonáty alebo oxidy, prípadne sa vyskytuje v reziduálnom zvyšku. Len prvé dve formy selénu - vodorozpustný a vymeniteľný sú biologicky prístupné pre rastliny.

Selén sa nachádza v širokej škále bežne dostupných potravín. Potraviny prirodzene obsahujú len zlúčeniny organicky viazaného selénu, jeho anorganické zlúčeniny sa dostávajú do potravín ako výživové doplnky alebo kontaminanty. Podobne ako v ľudskom organizme, aj v potravinách je selén obsiahnutý predovšetkým vo forme selénových aminokyselín, ktoré sú súčasťou molekúl bielkovín. Najvýznamnejším zdrojom organicky viazaného selénu v potravinách je aminokyselina selénomethionin. V potravinách živočíšneho pôvodu je väčšina selénu prítomná vo forme selénoselénocysteínu. V potravinách rastlinného pôvodu je pre obsah selénu zvyčajne rozhodujúci obsah selénu v pôde alebo v použitých hnojivách a jeho využiteľnosť pre rastlinu.

Selén je integrálnou zložkou kľúčového antioxidantného enzýmu v organizme – glutathionperoxidázy (GPx). Je tiež zahrnutý vo funkcii ďalších enzýmov, napríklad kyslej fosfatázy leukocytov a glukuronidáz. Potvrdil sa i význam selénu pri transporte elektrónov v rámci biologických oxidácií a komplikovaného mechanizmu tkanivového dýchania, ako aj to, že selén a vitamín E sú nevyhnutné pre správnu funkciu lyzozomálnych membrán.

Selén je nielen esenciálny prvok a antioxidant, ale pri vyšších dávkach i toxický prvok. Chronická expozícia človeka zvýšenými dávkami selénu (nad 1000 µg denne) sa prejavuje zápalom dýchacích ciest, edémom (opuchom) pľúc, krvácavosťou, kožnými zmenami a depresiami. Charakteristický je cesnakový dych, ktorého nositeľom je dimetyldiselenid (CH₃SeSeCH₃) a kovová chuť v ústach. Vo vážnych prípadoch sa objavuje cirhóza pečene a

žlté sfarbenie kože a slizníc, vypadávanie vlasov až zlyhanie obličiek. Prípady spojené s nadbytkom selénu sa vyskytujú predovšetkým u pracovníkov vystavených vdychovaniu selénových dymov. Niektoré práce poukazujú na to, že selén vo vysokých dávkach spôsobuje nielen akútnu toxicitu organizmu, ale vykazuje aj mutagénne a teratogénne účinky. Zvýšený príjem selénu u zvierat podporuje rakovinu pankreasu a kože. V tabuľke 3 sú uvedené údaje o toxicite jednotlivých zlúčenín.

Referenčná dávka pre selén stanovená experimentálne je 0,005 mg/kg/deň. [12,13,14].

Tabuľka 3: Toxicita jednotlivých zlúčenín selénu [5]

Zlúčenina	LD ₅₀ (mg/kg)	živočíšny druh
selén	6 700	potkan(myš)
oxid seleničitý	68	potkan
seleničitany	1,5-6	potkan(myš)
selénany	1,5-6	potkan(myš)
sulfid selénu	138	potkan
selénometionín	1,5-6	potkan(myš)
selenocysteín	76	myš

2.4. Bizmut

Bizmut sa vyskytuje v prírode jednak v rýdzom stave, jednak v zlúčeninách. Medzi nimi sú na prvom mieste sulfid bizmutitý a oxid bizmutitý. Zo zlúčenín bizmutu sa stretávame aj s oxidochloridom bizmutu. Hoci rudy bizmutu nie sú príliš rozšírené, môžeme ich nájsť vo veľkom rozsahu v Česko-Saskom Rudohorí. Hlavné náleziská sú však v Južnej Amerike (Bolívii) a v Austrálii (Tasmánii). V Spojených štátoch amerických je bizmut získavaný ako vedľajší produkt pri ťažbe meďi, zlata, striebra, olova a cínu.

Kovový bizmut sa pre ľahkú tavitelnosť a zlievateľnosť s inými kovmi používa na výrobu ľahkotavitelných zliatin, ktoré sa používajú ako spojky a elektrické poistky. Bizmut sa pridáva aj do ložiskových kovov a v zliatine s uránom sa používa ako reaktívne palivo. "Bismanol" je silný trvalý magnet.

Zo zlúčenín bizmutu našli najväčšie uplatnenie oxid a zásaditý dusičnan. Oxid slúži napr. v sklárskom priemysle vedľa oxidu olovnatého na výrobu optických skiel s vysokým indexom lomu a tiež k príprave farbených glazúr. Zásaditý dusičnan sa používa pri maľbe na porcelán na vpaľovanie zlata. Bizmut je taktiež kovom protipožiarnych zliatin. Predovšetkým je však dôležitou súčasťou kozmetických a lekárskeho prípravkov. V lekárstve majú zlúčeniny bizmutu hojné uplatnenie. Veľký význam má zásaditý uhličitan bizmutitý, ktorý sa používa pri röntgenovaní zažívacieho traktu. Zlúčeniny bizmutu sú tiež liekom proti syfilisu.

Toxicita bizmutu je predovšetkým spájaná s nepriaznivými účinkami anorganických solí bizmutu na ľudský organizmus, môžu spôsobiť poškodenie obličiek, veľké dávky môžu byť i smrteľné. Obvykle je však bizmut považovaný za málo toxický [15,16,17].

3. METÓDY STANOVENIA PRVKOV TVORIACICH PRCHAVÉ HYDRIDY

3.1. Prehľad analytických metód stanovenia

Prvky tvoriace prchavé plynné hydridy sa v environmentálnych a biologických vzorkách nachádzajú obyčajne vo veľmi nízkych koncentráciách, preto je potrebné použiť vysokocitlivé analytické metódy [18,19,20], ako sú spektroskopické metódy (plameňová AAS, ETAAS, GFAAS, AES-ICP [21], ICP-MS [22,23], AFS, HGAAS, HGAFS [24]), ďalej fotometrické metódy, elektrochemické metódy (metódy stripping voltametrie [25,26], coulometrická titrácia [27], DC-polarografia [28,29], metódy stripping potenciometrie), chromatografické metódy (HPLC [30], GC) a rádioanalytické metódy (neutrónová aktivačná analýza [31]).

K najpoužívanejším patria metódy atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) v spojení s technikou generovania hydridov (HGAAS). V poslednom období sú metódy AAS kombinované so záchytným hydridom v elektrotermickom atomizátore (HG-ETAAS).

Atómová absorpčná spektrometria (AAS) je založená na meraní selektívnej absorpcie monochromatického žiarenia voľnými atómami prvkov v základnom elektrónovom energetickom stave. Podľa Kirchhoffovho zákona môžu voľné atómy v plynnom stave absorbovať žiarenie len takých vlnových dĺžok, ktoré sú po ich excitácii schopné sami vyžarovať. Absorpcia žiarenia je úmerná koncentrácii atómov analytov v plynnej fáze [32].

Základný zákon, ktorý kvantitatívne popisuje absorpciu svetla pri prechode vrstvou absorbujúceho prostredia je Lambertov – Beerov zákon

$$A = \log I_0/I = \varepsilon \cdot d \cdot c$$

ktorý vyjadruje, že absorbancia A žiarenia je úmerná hrúbke absorbujúcej vrstvy d a hustote atómov v pozorovanom objeme c v rezervoári atómov. Konštanta úmernosti ε je pri danej vlnovej dĺžke charakteristická pre daný prechod elektrónu v atóme a nazýva sa atómovým absorpčným koeficientom.

3.2. Technika generovania hydridov

Pre metódy atómovej absorpčnej spektrometrie platí, že vzorka môže byť do atomizátora privádzaná buď v kondenzovanej alebo v plynnej fáze. K prevedeniu analytu do plynnej fázy sa veľmi často využíva generovanie prchavých zlúčenín, ktoré spočíva v selektívnom prevedení analytu z kvapalnej fázy do plynnej fázy pomocou vhodnej chemickej reakcie vedúcej k vzniku prchavej zlúčeniny. Najrozšírenejšou metódou generovania prchavých zlúčenín je generovanie prchavých hydridov.

Technika generovania hydridov bola prvýkrát aplikovaná v atómovej absorpčnej spektrometrii Holakom [33], ktorý použil pre separáciu analytu dobre známy princíp Marshovej skúšky z roku 1836 [34]. Hydrid arzenu (AsH_3) generoval vodíkom vznikajúcim reakciou zinku s kyselinou. Hydrid previedol prúdom argónu do vymrazovacieho zariadenia. Zhromaždený hydrid po kolekcii uvoľnil z pasce zahriatím na izbovú teplotu a plynný hydrid zaviedol pomocou argónu do plameňa, kde prebiehala atomizácia. V roku 1861 popísal Bloxam [35] alternatívnu elektrolytickú metódu generovania AsH_3 a SbH_3 . V emisnej spektroskopii boli prvýkrát plynné hydridy generované kolektívom Erdeya [36].

V posledných rokoch bol zaznamenaný veľký rozvoj v generovaní hydridov, v ich transporte a atomizácii. Všeobecný opis generovania plyných hydridov v analytickej chémii poskytuje práca Laborda a kol. [37].

Od zavedenia tetrahydridoboritanu sodného (NaBH_4) ako redukčného činidla, sa generovanie hydridov v spojení s atómovou absorpčnou spektrometriou (HGAAS) stalo veľmi dôležitou technikou pre stanovenie stopových a ultrastopových koncentrácií týchto prvkov. Procedúra stanovenia prvkov tvoriacich prchavé hydridy sa skladá z dvoch nezávislých krokov – generovania hydridov a atomizácie hydridov vrátane detekcie analytu.

Generovanie hydridov má dve základné fázy. Prvou je redukcia analytu v kvapalnej fáze a jeho prevedenie do plynnej fázy. Druhá fáza zahŕňa transport hydridu, pričom môže zahŕňať i kolekciu hydridu.

Tetrahydridoboritan sodný redukuje analyt v kyslom prostredí za vzniku hydridu v priebehu niekoľkých mikrosekúnd:



Za týchto podmienok je tetrahydridoboritan, ktorý je pridávaný v mnohonásobnom prebytku, rozkladaný kyselinou za vzniku vodíka:



Pre uvoľnenie hydridu je potrebné zabezpečiť určité optimálne podmienky. Predovšetkým analyt môže byť redukovaný len z niektorých jeho oxidačných foriem pri určitej kyslosti reakčného prostredia. Na priebeh generovania môže mať vplyv aj aktuálne usporiadanie generátora, koncentrácia, alkalita a rýchlosť dávkovania tetrahydridoboritanu, podobne ako objem, zloženie, či rýchlosť dávkovania vzorky [38].

3.3. Metódy generovania hydridov

Experimentálne usporiadanie generovania hydridov zahŕňa redukciu analytu, separáciu plynnej fázy od reakčnej zmesi a prípadnú kolekciu hydridu (obrázok 1).

Redukcia analytu na hydrid môže prebiehať v dávkovom alebo prietokovom usporiadaní. Usporiadanie, kde dochádza k reakcii a separácii na rovnakom mieste (v reakčnej nádobe), nazývame dávkové generovanie (obrázok 2). Redukčné činidlo je pridávané k dávke vzorky v reakčnej nádobe.

Ak dochádza k reakcii medzi dvoma konštantnými prúdmi, jedná sa o prietokové usporiadanie. Vlastná reakcia prebieha medzi alkalickým roztokom tetrahydridoboritanu a potom buď kyslého roztoku vzorky (kontinuálne usporiadanie reakcie) (obrázok 3) alebo zriedenej kyseliny, do ktorej sú pridávané malé objemy vzorky (princíp prietokovej injekčnej analýzy – FI) (obrázok 4). V prietokovom usporiadaní je konštantný prúd reakčnej zmesi vedený do separátora fáz, kde môže byť plyná fáza odseparovaná dvoma spôsobmi. V prípade použitia prietokového usporiadania separácie, je zo separátora odvádzaný plyn s hydridom do atomizátora a kvapalná fáza do odpadu (kontinuálne alebo FI-generovanie). Dávkové usporiadanie separácie je založené na kontinuálnom odvádzaní prchavého hydridu zo separátora, pričom kvapalina sa v separátore hromadí až do skončenia cyklu (kontinuálne alebo FI-generovanie s dávkovou separáciou).

Plyné hydridy je možné vnášať do atomizátora dvoma spôsobmi, ktoré sa líšia náročnosťou aparatury a citlivosťou stanovenia.

Pri priamom prenose, je generovaný hydrid, uvoľnený z kvapalnej fázy, vedený prúdom nosného plynu priamo do atomizátora [39]. Usporiadanie aparatury môže byť kontinuálne prietokové (HG-cont.-AAS), môže ísť o dávkovanie vzorky do prúdu kyseliny (FI-HGAAS), alebo možno použiť zredukované obmedzeného objemu vzorky v dávkovom generátore (HG-batch-AAS).

HG-cont.-AAS a HG-batch-AAS porovnali Ay a Henden [40] pri štúdiu interferencií niektorých kovov (Ni, Au, Pd a Cr) ako aj vzájomných interferencií As a Sb pri tvorbe hydridov aj pri ich atomizácii.

V poslednom období k najčastejšie používaným technikám HGAAS patrí dávkovanie vzorky do prúdu kyseliny, t.j. v usporiadaní tzv. prietokovej injekčnej analýzy (FIA).

FI-HGAAS použili pre stanovenie As v kontaminovaných vodách Chatterjee a kol. [41], v kontaminovaných vodách a v rôznych kontaminovaných biologických materiáloch Das a kol. [42] a Samanta a kol. [43].

V kolekčnom usporiadaní (obrázok 5) je plyný hydrid zhromažďovaný najprv v kolekčnom zariadení až kým sa jeho uvoľňovanie z roztoku neukončí, a potom je hydrid naraz uvedený do atomizátora. Pre kolekciu by mohli byť v zásade použité všetky kombinácie usporiadania reakcie a separácie. Praktický význam má však len "*in situ*" kolekcia v atomizátore [44] alebo kolekcia vymrazovaním [45,46]. Kolekciu vymrazovaním použili pri stanovení As po jeho derivatizácii s rôznymi komplexnými tvoriacimi zlúčeninami obsahujúcimi síru aj Howard a Salou [47].

3.4. "IN SITU" kolekcia

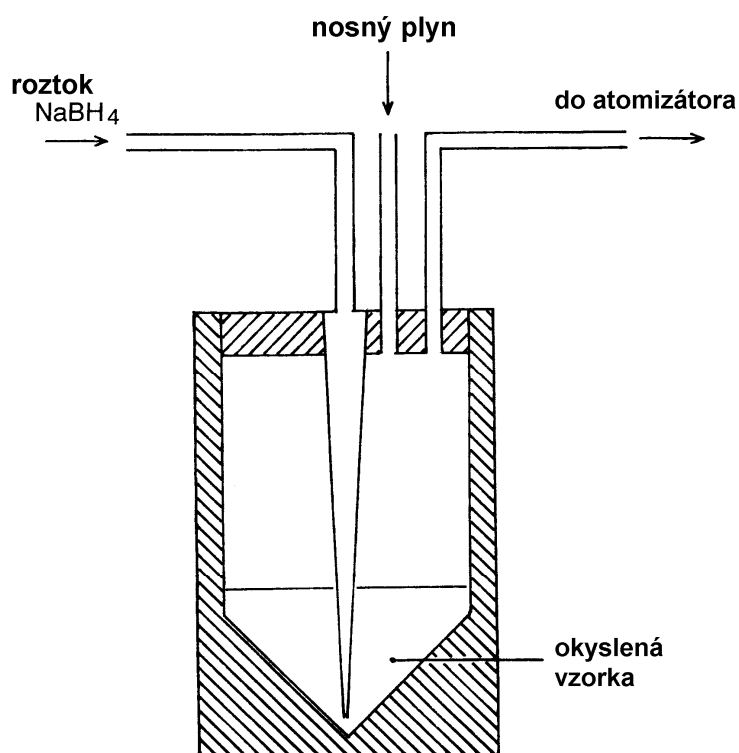
Generovanie hydridov a "*in situ*" kolekcia v tepelne vyhrievanej grafitovej trubici (obrázok 6) s následnou atomizáciou boli prvýkrát použité na stanovenie bizmutu v environmentálnych vzorkách [44]. Kolekcia "*in situ*" využíva komerčný grafitový atomizátor ako kolekčné médium a následne ako atomizačnú celú. Metóda "*in situ*" využíva termickú nestabilitu hydridov. Hydridy privádzané z generátora, ktorý opúšťajú bez zadržania, sú vedené do elektrotermického atomizátora vyhriateho na takú teplotu, že hoci dochádza k rozpadu hydridu, nedochádza k stratám analytu. Pri kolekcií je atomizátor obvykle vyhrievaný na teplotu 200-600 °C.

Sturgeon [48-50] a kol. použili pre prívod hydridov do grafitovej trubice kremennú kapiláru. Prakticky výhradne je používaná kapilára s vnútorným priemerom 1mm, ktorá sa zavádza do atomizátora dávkovacím otvorom. Po skončení generovania je kapilára odstránená a zachytený zhromaždený analyt je atomizovaný pri teplotách nad 2000 °C. "*In situ*" kolekcia sa osvedčila a je najcitlivejšou technikou atómovej spektrometrie vhodnou pre stanovenie viacerých hydridotvorných prvkov [51]. Generovanie hydridov s "*in situ*" kolekciou sa stalo populárnou metódou aj vďaka svojej jednoduchosti a nízkej cene potrebného vybavenia. Táto technika eliminuje tiež vplyv kinetiky uvoľnenia hydridu zo separátora fáz na pozorovaný signál a je veľmi odolná voči atomizačným interferenciám. Metódu "*in situ*" možno jednoducho automatizovať upevnením kremennej kapiláry na automatický dávkovač [52], čím je dosiahnutá výborná reprodukovateľnosť výsledkov.

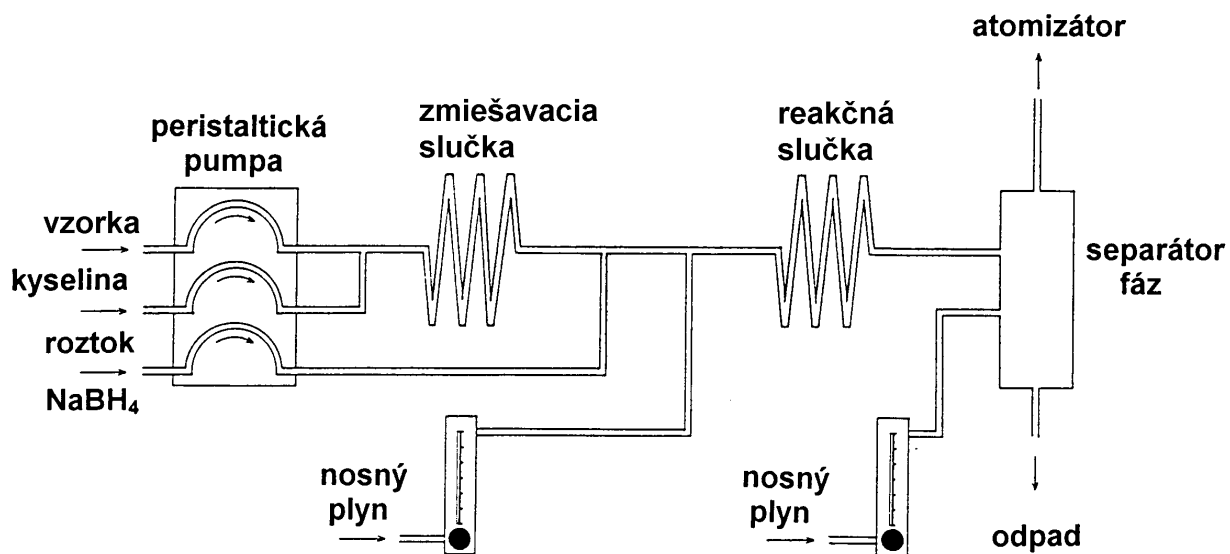
Prehľad článkov zaoberajúcich sa touto problematikou podrobne vypracovali Matusiewicz a Sturgeon [53] a Dědina a Tsalev [51,54].

	<u>reakcia vzorky s NaBH_4</u>	<u>separácia plynnej fázy od reakčnej zmesi</u>	<u>prenos do atomizátora</u>
prietokové usporiadanie	kontinuálne usporiadanie reakcie	kontinuálne generovanie kontinuálne generovanie s dávkovou separáciou	kolekcia hydridu "in situ" kolekcia vymrazovaním
	princíp prietokovej injekčnej analýzy (FI - flow injection)	FI - generovanie FI - generovanie s dávkovou separáciou	priamy prenos
dávkové usporiadanie		dávkové generovanie	

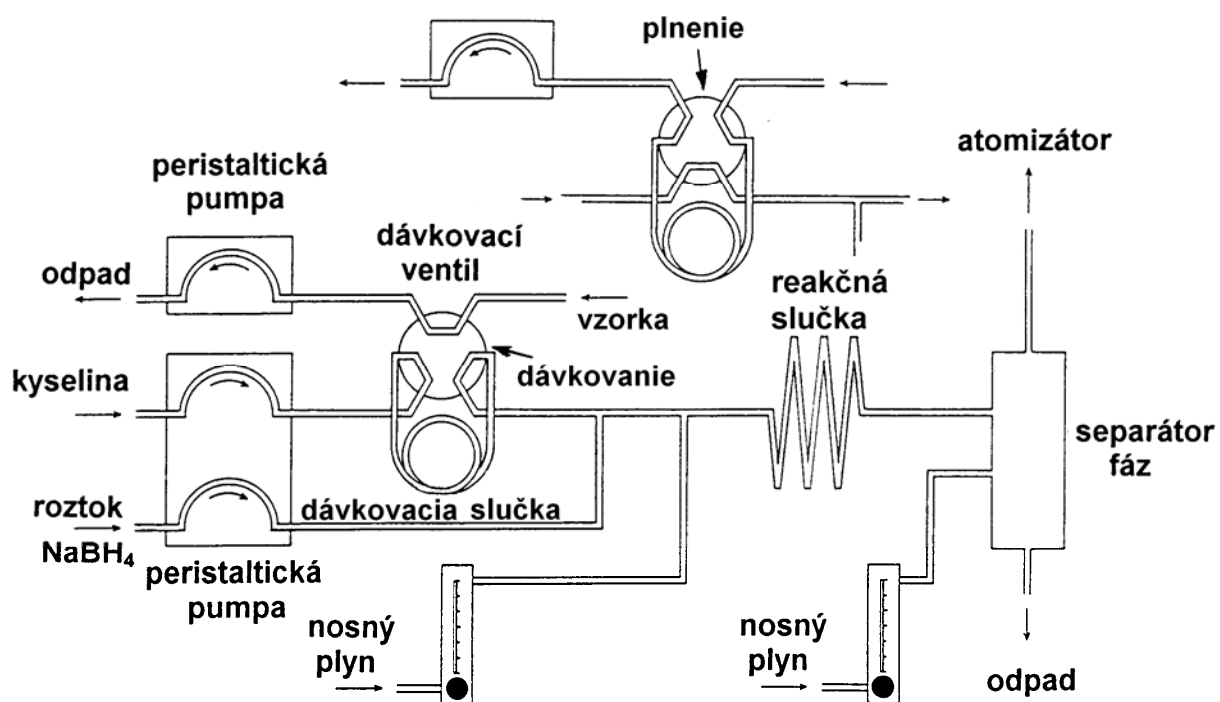
obrázok 1: Metódy generovania hydridov



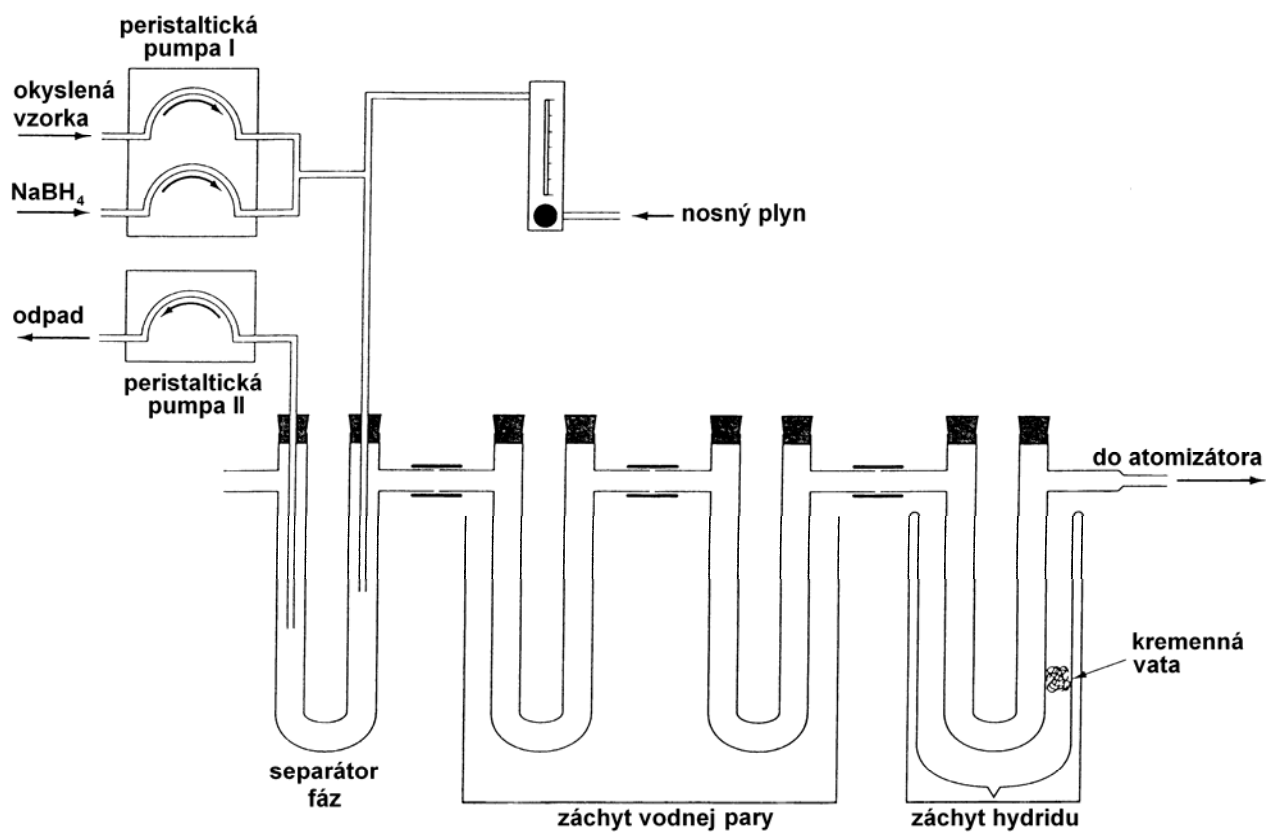
obrázok 2: Schéma dávkového generátora



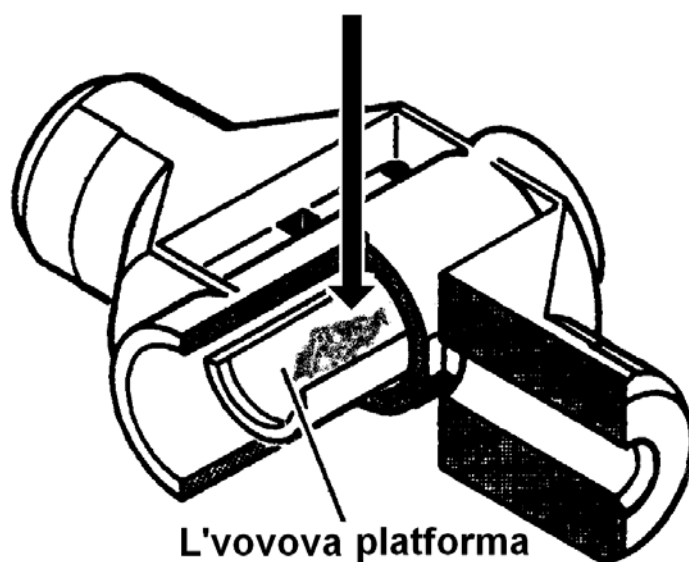
obrázok 3: Schéma kontinuálneho generátora



obrázok 4: Schéma FI – generátora



obrázok 5: Schéma generátora kombinovaného s kolekciiu vymrazovaním



obrázok 6: Schéma zavádzania hydridu do atomizátora (prične vyhrievaná trubica grafitového atomizátora s integrovanou L'vovovou platformou)

3.5. Vplyv modifikátora pri stanovení technikou "in situ"

Hydrid môže byť zachytávaný na vnútornom povrchu grafitovej trubičky atomizátora alebo na povrchu platformy. Vo väčšine prípadov je nutné, aby bol tento povrch modifikovaný [55], inak je účinnosť kolekcie veľmi nízka. Podrobné štúdie s rádioaktívnymi indikátormi dokázali, že hydridy, zachytávané na modifikovanom povrchu, sú koncentrované na veľmi malej ploche, v mieste oproti dávkovaciemu otvoru s kapilárou [56,57]. Na nemodifikovanom povrchu sú hydridy rozptýlené po celom vnútornom povrchu grafitovej trubice. Modifikácia povrchu môže byť jednorazová, kedy je potrebné modifikovať po každom cykle, alebo permanentná [58,59], kedy tento povrch vydrží až niekoľko desiatok atomizačných cyklov.

Použitie modifikátorov je dôležitou časťou mnohých analytických procedúr v atómovej absorpčnej spektrometrii. V prípade prvkov tvoriacich prchavé hydridy modifikátory nielen zvyšujú termickú stabilitu zachytených foriem analytu [60], ale i eliminujú množstvo problémov spôsobených spektrálnymi interferenciami [61-63]. Ako chemické modifikátory možno použiť mnohé zlúčeniny. Najčastejšie sa v súčasnej dobe používajú na modifikáciu kovy zo skupiny platinových kovov ako Pd, Ru, Rh a Ir [64,65,66].

Najobvyklejším jednorazovým modifikátorom je paládium [67], ktoré v kombinácii s dusičnanom horečnatým [68] slúži ako univerzálny modifikátor pre množstvo prvkov. Ako permanentný modifikátor obvykle slúži irídium [69-71].

3.6. Vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov

Veľkou výhodou techniky HGAAS je separácia analytu od matrice vzorky a zvýšenie koncentrácie analytu v absorpčnom prostredí. To umožňuje redukovať alebo aspoň eliminovať interferencie spôsobené matricou počas atomizácie a zvýšiť taktiež citlivosť stanovenia. Je tu však stále množstvo závažných nespektrálnych interferencií, ktoré sa môžu vyskytovať či už v plynnej [72-74] alebo kvapalnej fáze [75,76]. Prvý systematický prehľad interferencií 48 prvkov v HGAAS podľa Smitha [74] sa zaoberá interferenciami spôsobenými množstvom prechodných prvkov a ostatnými hydridotvornými prvkami, prevažne v procese generovania.

Interferencie sa môžu prejavovať vo všetkých fázach stanovenia. Interferencie pri príprave (straty, kontaminácia, nedokonale rozložená matrica, nedokonalé prevedenie analytu na potrebné oxidačné číslo) možno eliminovať správne zvoleným rozkladom a prípravou vzorky [66].

Interferencie pri generovaní sa prejavujú neúplným prevedením analytu do plynnej fázy. Tieto interferencie sú spôsobené zníženou účinnosťou uvoľnenia hydridu niektorou zložkou matrice. Mechanizmy týchto interferencií sa líšia prípad od prípadu, podľa druhu analytu a interferentu. Škála interferujúcich zlúčenín je veľká. Patria k nim organické látky, anorganické ióny a rozpustené plyny. Medzi možné mechanizmy patria [38] reakcia analytu s interferentom, ktorá vedie k nerozpustnej alebo ďalej nereagujúcej zlúčenine, reakcia hydridu s kovmi v elementárnej forme, reakcia hydridu s boridmi, ktoré vznikajú redukciou interferentu tetrahydridoboritanom a konkurenčná reakcia interferentu s tetrahydridoboritanom.

Interferencie v plynnej fáze boli doposiaľ len veľmi málo študované. Obvykle sú spôsobené prchavými látkami, ktoré unikajú z reakčnej zmesi, alebo drobnými kvapôčkami

rozprášenými pri reakcii v generátore. Najčastejšie však interferencie v plynnej fáze spôsobujú ostatné hydridy.

Rozdiely v použitých aparátúrach a rozdielne experimentálne podmienky môžu viditeľne ovplyvňovať atomizačný mechanizmus, a tiež meniť citlivosť a pozorované interferencie. Boli preskúmané interferencie v rôznych typoch atomizátorov [77,78]. Dědina vo svojej štúdií zdôraznil, že vo vnútri kremenného atomizátora dochádza k dvom typom interferencií [79]. V prvom rade sú to interferencie spôsobené konkurenčnou reakciou interferentu s voľnými radikálmi. Interferent tak redukuje populáciu radikálov vodíka. Ak potom redukovaná populácia radikálov nie je postačujúca na úplnú atomizáciu hydridu analytu, je frakcia analytu v optickej ceste atomizátora zmenšená, čo spôsobuje zníženie signálu. Zvýšenie prívodu kyslíka môže tieto interferencie redukovat' tak, že sa zvýši množstvo vodíkových radikálov. Druhý typ interferencií vo vnútri atomizátora je spôsobený tým, že interferent urýchľuje rozpad (ubúdanie) voľných atómov analytu v optickej trubici, dôsledkom čoho je zníženie analytického signálu. Závažnosť týchto interferencií môže veľmi závisieť na pravdepodobnosti kontaktu voľných atómov s povrchom T-trubice alebo s interferentom v optickej ceste atomizátora. Potlačenie týchto interferencií je realizovateľné zmenšením rozmerov trubice.

Veľmi prospešnými sa pri výskume chovania analytov a interferentov v AAS ukázali rádioaktívne indikátory. Pomocou tejto techniky preskúmali Petrick a Kriváň [80] vplyv hydridotvorných prvkov As, Bi, Hg, Pb, Sb, Se, Sn, Te na stanovenie As, Sb, Se a Sn počas generovania a atomizácie v kremennej trubici. Ukázalo sa, že dominantnými v kroku generovania sú interferencie Bi a Te. Naopak As, Se, Sb a Sn ovplyvňujú stanovenie v atomizačnom kroku v plynnej fáze. Bolo dokázané, že tieto interferencie nie sú spôsobené konkurenčnými reakciami s NaBH_4 . Pri stanovení selénu pozorovali významné interferencie s As, Sb a Sn počas atomizačného kroku.

Dittrich a kol. [81] zistili, že hlavným zdrojom vzájomných interferencií hydridotvorných prvkov v plynnej fáze je formovanie dvojatómových molekúl AsSb za nízkych teplôt. V práci sa tiež zaoberajú atomizačným mechanizmom a príčinou interferencií v plynnej fáze. Uvádzajú, že okrem radikálovej atomizácie existuje ešte tepelná disociácia, ktorá vedie k tvorbe vysoko stabilných dimérnych As_2 molekúl, ktoré sú hlavnou zložkou pár arzénu pri teplote 1200K. V inej štúdií [82] pozorujú vplyvy prvkov As, Sb, Bi, Se, Te, Ge, Sn a Pb na stanovenie stopových množstiev As, Sb, Se a Te. V niektorých prípadoch je možné zabrániť interferenciám použitím chemických modifikátorov alebo vhodným zvýšením atomizačnej teploty. Na redukovanie alebo až odstránenie interferencií z plynnej fázy zostrojili nový typ grafitového atomizátora, tzv. „*graphite paper atomiser*“.

Vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov v plynnej fáze v plameňom vyhrievanej kremennej T-trubici študovali tiež Grinberg a kol. [83]. V článku sa nachádzajú prehľadné grafy interferencií As, Bi, Sb, Se a Te na As, Bi, Se a Sb. Štúdie Calle-Guntinasa [84] poskytujú vhodný postup eliminácie vplyvu selénu a antimónu, interferujúcich v plynnej fáze, pri stanovení arzénu. Metóda je založená na reakcii antimónu a selénu s α -hydroxykyselinami v prítomnosti KI. Interferencie ostatných hydridotvorných prvkov (Sn, Bi, Te) sa pravdepodobne vyskytujú skôr v kvapalnej fáze.

Interferencie v plynnej fáze môže okrem vysokej teploty ovplyvniť aj materiál atomizátora. Interferencie vyskytujúce sa počas „*in situ*“ kolekcie v grafitových atomizátoroch by mohli byť v niektorých prípadoch závažné, hoci ich rozsah je omnoho nižší ako u on-line atomizácie v konvenčných kremenných atomizátoroch. „*In-situ*“ zachytávanie v grafitovom atomizátore,

tak ako všetky metódy zhromažďovania, umožňuje zníženie interferencií v kvapalnej fáze riedením vzorky. Miera interferencie v plynnej fáze je závislá skôr na množstve zachyteného interferentu ako na koncentrácii interferentu vo vzorke. Interferencie by sa mohli vyskytovať v oboch krokoch „*in situ*“ procedúry, buď v kroku zachytávania alebo v atomizačnom kroku. Vzhľadom k vysokej teplote atomizácie, je málo pravdepodobné, že by v grafitovej trubici dochádzalo k interferenciám počas atomizácie. Interferencie sú pravdepodobne prevažne spôsobované vzájomným ovplyvňovaním sa hydridov. Literatúra zaznamenáva len veľmi málo poznatkov o interferenciách v kroku kolekcie. Sturgeon a jeho kolektív [49] nezaznamenal žiaden vplyv 2,5 µg arzenu pri stanovovaní selénu, ani 2 µg selénu pri stanovení arzenu. V neskoršej štúdii [85] sa tento tím pokúsil o záchyt AsH₃ na vrstve redukovaného Pd v grafitovom atomizátore a to so 100% účinnosťou. Autori práce uvádzajú, že schopnosť odseparovať generačný a atomizačný krok s „*in situ*“ technikou dovoľuje lepšie a zrozumiteľnejšie štúdium zdrojov interferencií. Dokázali tiež, že zvýšením množstva Pd sa interferencie antimónu pri stanovení arzenu efektívne redukujú. Zistili, že za daných podmienok 10 µg selénu neovplyvňuje stanovenie arzenu, na rozdiel od ostatných hydridotvorných prvkov (1 µg Sb, Bi, Sn), ktoré spôsobili zmenšenie plochy píkovo o 20 až 50 %. Ich záverom je tvrdenie, že interferencie sú spôsobené konkurenčným obsadzovaním aktívnych miest na povrchu atomizátora. Erber a kolektív [86] poukázali na 30 %-né zníženie signálu pri pôsobení 2,5 µg Se na Pb. Naopak, Zhang a kolektív [87] popisujú, že 6 µg Ge, Pb, Sn, As, Bi, Se alebo Te nemá žiaden vplyv pri stanovovaní As, Sb a Se. Tento kolektív študoval tiež vplyv 6 µg Sb alebo Te na stanovenie Bi, a tiež vplyv Se na stanovenie Ge [88]. Interferenty spôsobili u spomínaných analytov len málo závažné zníženie signálu. Dodatočné experimenty ukázali, že 2 µg As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se alebo Te neovplyvňujú stanovenie Sn [89]. Kalahne a kolektív [90] zistili, že vplyvom 0,9 µg Se alebo 9 µg As dochádza pri stanovovaní antimónu k 10 % depresii signálu. Všetky spomenuté pozorovania boli študované v grafitovom atomizátore s Pd modifikátorom.

Ir modifikátor použil Dittrich a kolektív [91] pri sledovaní vzájomných interferencií As, Sb a Se. Presvedčil sa, že dochádza k 10 % potlačeniu As, Se a Sb píkovo za prítomnosti 1 až 3 µg As a Se.

Počas kroku generovania nie je obvykle možné oddeliť hydrid analytu od potenciálnych interferentov v reálnych vzorkách. Hulanicki a kolektív [92] dokázal na modelových vzorkách charakterizovať oba typy interferencií. Na odseparovanie interferencií v plynnej a v kvapalnej fáze použil dvojkanálový systém, ktorý slúžil na oddelené generovanie hydridu analytu a interferentu. Súčasným generovaním oboch hydridov je možné zistiť ich vzájomné ovplyvňovanie sa v kvapalnej fáze. Naopak oddelené generovanie, kedy sa hydridy stretávajú až vo forme plynu, poskytuje obraz o interferenciách v plynnej fáze v priebehu atomizácie.

Dvojkanálový systém na generovanie hydridov využila pre svoj výskum i Korunová a kolektív [93-95]. Venovali sa podrobnému výskumu vplyvu As a Sb na účinnosť zachytávania Se na stenách priečne vyhrievaného grafitového atomizátora. Ako modifikátor použili paládium. Sledovali viacero experimentálnych parametrov: množstvo modifikátora, teplotu prípravy modifikátora, teplotu kolekcie, prietok nosného plynu a vzdialenosť kapiláry od povrchu platformy. Presvedčili sa, že priaznivý vplyv modifikátora na potlačenie interferencií rastie so zvyšujúcou sa teplotou kolekcie a množstvom modifikátora. Zistili, že vplyv na úspešné potlačenie interferencií má tiež nízka teplota prípravy modifikátora. Pomocou metódy využívajúcej rádioaktívne indikátory sa autorom práce podarilo dokázať, že zachytenie jednotlivých hydridotvorných prvkov je za optimálne zvolených podmienok

kompletné. Tolerančný limit pre jednotlivé interferenty As a Sb bol okolo 0,6 a 0,2 µg. Rozsah interferencií pri zachytávaní hydridov analytov a interferentov je závislý na kapacite povrchu. Zvýšením kapacity povrchu dochádza k zníženiu rozsahu interferencií. Kapacita povrchu je zreteľne ovplyvňovaná typom modifikátora, jeho množstvom a spôsobom prípravy. Rôzne hydridotvorné prvky prítomné v atomizátore počas kroku zachytávania môžu mať rozdielnú afinitu k modifikovanému povrchu. Môže dochádzať k vzájomným interakciám medzi analytom, interferentom a tiež povrchom atomizátora. V priebehu tohto dynamického procesu môže dokonca dochádzať k vytesneniu už zachyteného analytu interferentom a naopak. Na dôkladnejšie pochopenie mechanizmu interferencií boli hydridy analytu a interferentu vnášané do atomizačnej trubice súčasne alebo postupne v poradí analyt/interferent, interferent/analyt. Získané výsledky pre jednotlivé spôsoby vnášania sa podstatne líšili.

Hlavným cieľom tejto práce bolo dokázať, že je vo veľkej miere možné zredukovať i interferencie spôsobované vzájomným ovplyvňovaním sa hydridotvorných prvkov v plynnej fáze v kroku kolekcie. Mechanizmus týchto interferencií je stále otvorenou otázkou a je potrebné získať ešte množstvo informácií, aby mohla byť sformulovaná zrozumiteľná a zmysluplná hypotéza. „*In-situ*“ kolekcia v grafitových atomizátoroch je pokroková metóda, ktorú je možné zaviesť v rôznych aplikáciách, a jej výhodou je jej jednoduchá automatizácia. Preto sa táto metóda v súčasnej dobe javí ako najvhodnejšia metóda pre stanovenie veľmi nízkych obsahov hydridotvorných prvkov AAS.

4. CIEĽ DIZERTAČNEJ PRÁCE

Cieľom dizertačnej práce bolo preštudovať mechanizmus vzájomných interferencií pri kolekcii hydridotvorných prvkov (arzénu, antimónu, bizmutu a selénu) v komerčných grafitových atomizátoroch s L'vovovou platformou a na základe získaných poznatkov navrhnúť postup pre elimináciu týchto interferencií. Pri tomto štúdiu bolo zámerom sledovať vplyv dôležitých experimentálnych parametrov na rozsah vzájomných interferencií týchto prvkov, a to hlavne teploty kolekcie hydridu, množstva modifikátora (Ir), množstva interferentu, časovej postupnosti kolekcie analytu a interferentu, doby akumulácie hydridu, dávkovaného objemu vzorky, prietoku a zloženia nosného plynu. Pre výskum interferencií bolo úlohou zostaviť dvojkanálovú aparatúru, ktorá dovoľuje oddelené nezávislé generovanie a transport hydridov analytu (antimónu, selénu) a interferentov, a ich súčasné alebo postupné vnášanie do priestoru grafitového atomizátora. Cieľom práce bolo taktiež posúdiť možné vzájomné interferencie sledovaných prvkov pomocou termodynamických výpočtov rovnovážneho zloženia v plynnej fáze.

Zámerom dizertačnej práce pre analytickú prax bolo zvýšiť robustnosť metódy stanovenia stopových množstiev významných esenciálnych (Se) a toxických prvkov (As, Sb), a zhodnotiť možnosti potlačenia, či prevencie tohto typu interferencií, ktoré môžu bezpochyby značne ovplyvňovať správnosť analytickej metódy.

5. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

5.1. Chemikálie

Na prípravu modelových roztokov prvkov tvoriacich prechové hydridy boli použité $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Darmstadt, Nemecko), As_2O_3 , Bi_2O_3 a SeO_2 (Lachema, Brno, Česká republika). Zásobné štandardné roztoky (1 g.l^{-1}) antimónu (III), arzenu (III), bizmutu (III) a selénu (IV) boli pripravené rozpustením vyššie uvedených chemikálií v 1 mol.l^{-1} kyseline chlorovodíkovej. Modelové roztoky arzenu (III) a antimónu (III) boli stabilizované kyselinou askorbovou o koncentrácii 0,05 % m/v a jodidom draselným o koncentrácii 0,03 % m/v.

Zásobný roztok modifikátora o koncentrácii 1 g.l^{-1} bol pripravený z hexachloroiridičitanu amónneho (Product No. 77-0020, Strem Chemicals, Newburyport, MA, USA).

Na generovanie hydridov bol pripravovaný vždy bezprostredne pred meraním roztok 0,5 % m/v tetrahydridoboritanu sodného (Product No. 6371, Merck, Darmstadt, Germany) v roztoku 0,4 % m/v hydroxidu sodného (Lachema, Brno, Česká republika). Modelový roztok analytu, prípadne interferentu, bol dávkovaný do prúdu 1 mol.l^{-1} kyseliny chlorovodíkovej čistoty p.a. (Merci s.r.o., Brno, Česká republika).

Na prípravu roztokov bola používaná vysoko čistá voda so špecifickou vodivosťou $0,055 \mu\text{S.cm}^{-1}$, získavaná systémom Ultra-clear od firmy SG Barsbüttel, Nemecko.

Roztok kyseliny askorbovej a jodidu draselného bol skladovaný na tmavom mieste. Zásobné štandardné roztoky (1 g.l^{-1}) antimónu (III), arzenu (III), bizmutu (III) a selénu (IV) v 1 mol.l^{-1} kyseline chlorovodíkovej boli uschovávané pri laboratórnej teplote v sklenených bankách. Ostatné roztoky boli pripravované bezprostredne pred meraním.

Ako nosný plyn pri generovaní hydridov bol použitý argón čistoty 4,6 (99,996 % v/v) a pre ochranu atomizátora argón čistoty 5,0 (99,999 % v/v, Technoplyn-Linde, Brno, ČR).

5.2. Inštrumentácia

K meraniu bol použitý atómový absorpčný spektrometer AAnalyst 600 od firmy PerkinElmer riadený počítačom používajúcim program AA WinLab. Prístroj AAnalyst 600 je vybavený priečne vyhrievanou grafitovou trubicou (THGA) s integrovanou L'vovovou platformou využívanou k zachytávaniu a atomizácii analytu (obrázok 6). THGA je uzavretý typ atomizátora tvaru trubice, ktorý svojimi stenami obmedzuje voľné šírenie pár analytu a doba ich zdržania v pozorovanom objeme je podstatne vyššia ako u otvorených typov atomizátorov. Spektrometer je vybavený Zeemanovskou korekciou nešpecifickej absorpcie v pozdĺžnom usporiadaní a automatickým dávkovačom AS 800. Ako zdroje špecifického žiarenia pre Se a Sb boli využívané bezelektrodové výbojky, ktoré pracovali s napájacím prúdom 260 mA pre výbojku Se a 410 mA pre výbojku Sb. Absorpčné signály selénu boli merané prevažne pri hlavnej vlnovej dĺžke λ_{Se} 196,0nm, v niektorých experimentoch bola použitá i alternatívna vlnová dĺžka λ_{Se} 204,0nm. Spektrálne šírky štrbiny pre jednotlivé vlnové dĺžky boli zvolené na základe predbežných experimentov. Pre hlavnú vlnovú dĺžku bola zvolená šírka štrbiny 0,2 nm a pre alternatívnu vlnovú dĺžku šírka štrbiny 0,7 nm. Meranie antimónu prebiehalo pri vlnových dĺžkach λ_{Sb} 217,6nm a λ_{Se} 212,7nm so spektrálnymi šírkami štrbiny 0,2 nm a 0,7 nm.

5.3. Pracovní postup

Aparatúra použitá na generovanie hydridov (obrázok 7) pozostávala z dvoch identických jednotiek, ktoré slúžili pre oddelené generovanie hydridov analytu a interferentu. Každá jednotka pre generovanie hydridov sa skladala z peristaltických púmp (model 72624–71, Ismatec, Švajčiarsko), PTFE hadičiek (WATREX Praha, s.r.o., ČR) a separátora fáz. Prietokové rýchlosti pre 0,5 % m/v roztok NaBH_4 , 1 mol.l^{-1} HCl a odpad boli 0,84; 3,7 a $4,9 \text{ ml.min}^{-1}$. Vzorka bola dávkovaná do prúdu kyseliny chlorovodíkovej pomocou otočného injekčného ventilu so slučkou s objemom $100 \mu\text{l}$. Ku generovaniu hydridov dochádzalo v PTFE reakčnej slučke s vnútorným priemerom $1/16''$ a dĺžkou 100 cm. Na oddelenie plynnej fázy od kvapaliny bol použitý separátor fáz [96] s núteným odsávaním a s PTFE membránovým filtrom TE 36 (Schleicher-Schuell, Dassel, Nemecko) na výstupe plynnej fázy. Argón s prietokom 55 ml.min^{-1} privádzaný do reakčnej slučky zabezpečoval dôkladné zreagovanie roztokov. Privádzanie argónu do separátora fáz zaručovalo dokonalejšie oddelenie plyného hydridu od kvapalnej fázy. Plyné hydridy boli počas celého kroku generovania zavádzané dávkovacím otvorom do vyhrievanej grafitovej trubice atomizátora za pomoci tepelne izolovanej kremennej kapiláry. Kapilára bola upevnená do držiaka odsávacieho systému nad dávkovacím otvorom (obrázok 8). Jej pneumatické zasúvanie bolo ovládané manuálne. Prchavé hydridy boli zachytávané na povrchu platformy, ktorá bola pre zvýšenie účinnosti zachytávania permanentne modifikovaná zredukovaným irídiom. Teplotný program atomizátora pre kolekciu a následnú atomizáciu je špecifikovaný v tabuľke 4.

Tabuľka 4: Teplotný program pre kolekciu hydridov a atomizáciu analytov Se a Sb, interferenčné štúdie (súčasné zavádzanie hydridov analytu a interferentu do atomizačnej trubice)

krok	teplota [°C]	doba nárastu [s]	čas trvania [s]	prietok Ar*
1 stabilizácia teploty	300 - 900	10	10	áno
2 kolekcia	300 - 900	1	40	nie
3 stabilizácia teploty	300	1	10	áno
4 atomizácia	2000	0	5	nie
5 čistenie	2100	1	1	áno

* pozn.: prietok interného plynu 250 ml.min^{-1} Ar

Pred začiatkom kroku kolekcie bola zapnutá peristaltická pumpa a všetky prietoky boli ustálené. Počas prvého kroku bol atomizátor vyhriaty na zvolenú teplotu. Za pomoci tepelne izolovanej kremennej kapiláry bol analyt (resp. interferent) vo forme hydridu zavedený do atomizačnej trubice a zachytávaný na modifikovanom povrchu platformy. V tomto kroku bol prívod argónu (250 ml.min^{-1}) zastavený. Na konci kroku kolekcie bola kremenná kapilára vysunutá z vnútra grafitovej trubice. V kroku 3 bola teplota atomizátora stabilizovaná vždy na konštantnú predatomizačnú teplotu 300°C .

Hydridy analytu a interferentu boli vnášané do atomizačnej trubice súčasne alebo postupne v poradí analyt/interferent, interferent/analyt.

Postup zaisťujúci paralelné zachytenie analytu a interferentu na modifikovanej platforme bol nasledovný: Analyt i interferent boli pomocou príslušných otočných ventilov dávkované do prúdu kyseliny chlorovodíkovej v rovnakom čase. Následne dochádzalo k súčasnému generovaniu v oddelených reakčných slučkách. K zmiešaniu prchavých hydridov analytu a interferentu dochádzalo v mieste spojenia hadičiek za separátormi fáz. Hydridy oboch prvkov boli zavedené do atomizačnej trubice, kde dochádzalo ku kolekcii a následnej atomizácii.

Na výskum vzájomných interferencií prvkov tvoriacich prchavé hydridy v plynnej fáze, špeciálne v kroku kolekcie s postupným vnášaním analytu a interferentu, bol využívaný teplotný program zobrazený v tabuľke 5. Po zavedení hydridu analytu (resp. interferentu) na povrch modifikovanej platformy a ochladiatomizačnej trubice, dochádzalo ku generovaniu a kolekcii interferentu (analytu). Po stabilizácii teploty atomizačnej trubice prebehla atomizácia a čistenie trubice.

Tabuľka 5: Teplotný program pre interferenčné štúdie (postupné zavádzanie hydridov analytu a interferentu do atomizačnej trubice)

krok	teplota [°C]	doba nárastu [s]	čas trvania [s]	prietok Ar*
1 stabilizácia teploty	300 - 900	10	10	áno
2 kolekcia	300 - 900	1	40	nie
3 ochladiatomizátora	20	1	30	áno
4 stabilizácia teploty	300 - 900	10	10	áno
5 kolekcia	300 - 900	1	40	nie
6 stabilizácia teploty	300	1	10	áno
7 atomizácia	2000	0	5	nie
8 čistenie	2100	1	1	áno

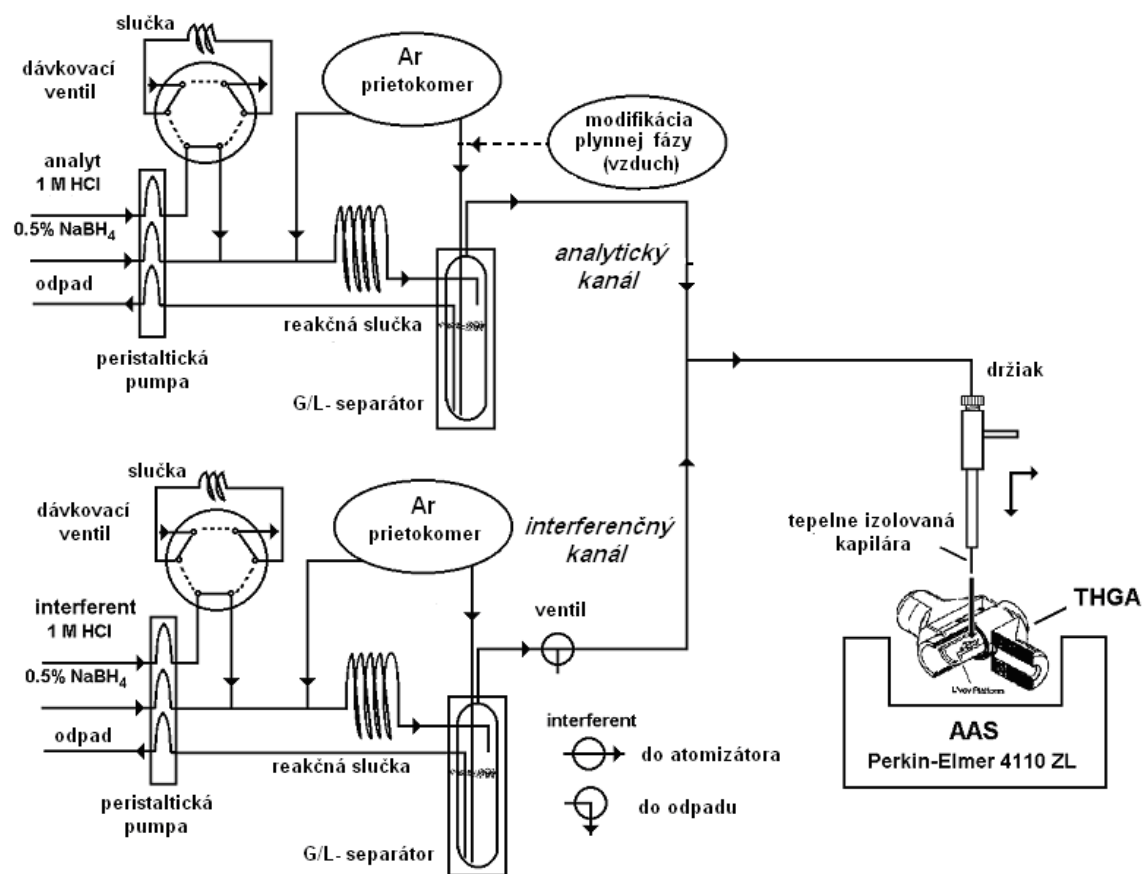
* pozn.: prietok interného plynu 250 ml.min⁻¹ Ar

Tabuľka 6: Teplotný program pre modifikáciu platformy

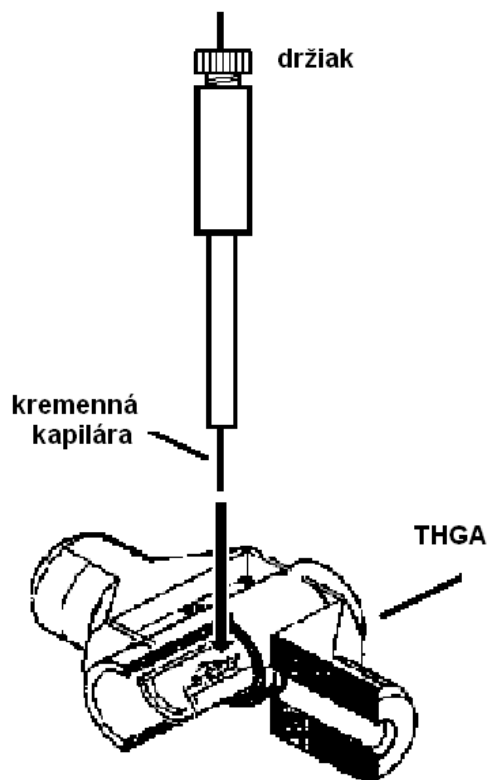
krok	teplota [°C]	doba nárastu [s]	čas trvania [s]	prietok Ar*
1 dávkovanie modifikátora	110	5	20	áno
2 sušenie	130	15	15	áno
3 pyrolýza	1000	50	10	áno
4 stabilizácia teploty	100	1	10	áno
5 kondicionácia modifikátora	2000	20	5	áno

* pozn.: prietok interného plynu 250 ml.min⁻¹ Ar

Modifikácia grafitovej trubice prebiehala podľa teplotného programu, ktorý je upresnený v tabuľke 6. V prvom kroku bol prostredníctvom automatického dávkovača nanosený na povrch L'vovovej platformy roztok irídia. Koncentrácia irídia v roztoku bola vždy prepočítaná tak, aby dávkovaný objem neprevyšoval 50 μ l. Pri množstvách modifikátora nad 0,5 μ g Ir, bolo potrebné nanášať zvolené množstvo modifikátora vo viacerých krokoch. Po každom nadávkovaní roztoku irídia nasledovalo sušenie a pyrolýza. Význam postupného sušenia a pyrolýzy dávkovaného roztoku modifikátora bol vo vytvorení rovnomernej vrstvy modifikátora na povrchu platformy v mieste oproti otvoru pre injekčnú kapiláru dávkovača. Permanentne modifikovaný povrch platformy vydržal niekoľko stoviek atomizačných výpalov.



obrázok 7: Aparatúra pre generovanie hydridov



obrázok 8: Umiestnenie kremennej kapiláry v držiaku

6. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hlavným zmyslom dizertačnej práce bolo získať nové poznatky o vzájomných interferenciách hydridotvorných prvkov v plynnej fáze pri zachytávaní analytu na modifikovanej platforme grafitovej trubice. Tento typ interferencie môže významne ovplyvňovať správnosť analytickej metódy. Zámerom dizertačnej práce bolo preto študovať mechanizmus interferencií pri kolekcii v komerčných grafitových atomizátoroch modifikovaných irídiom a na základe získaných výsledkov nájsť možnosti ich potlačenia.

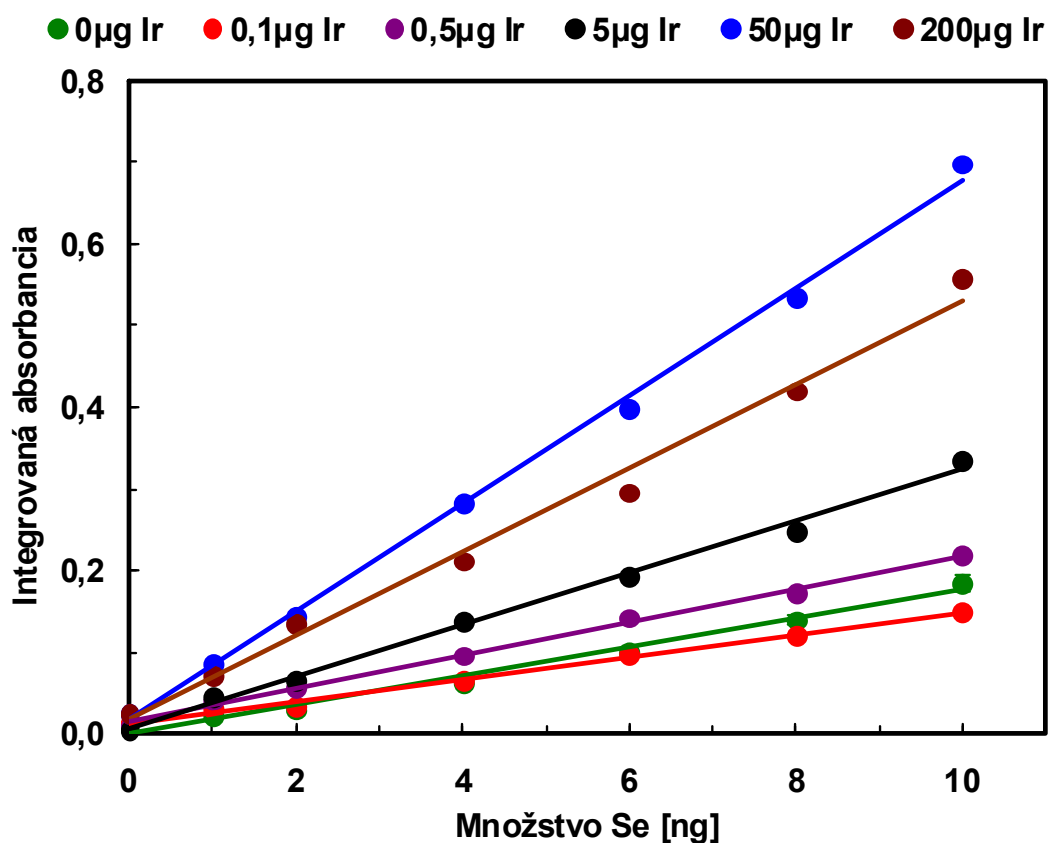
6.1. SELÉN

6.1.1. Sledovanie vplyvu modifikátora na mieru zachytenia pri rastúcom množstve analytu

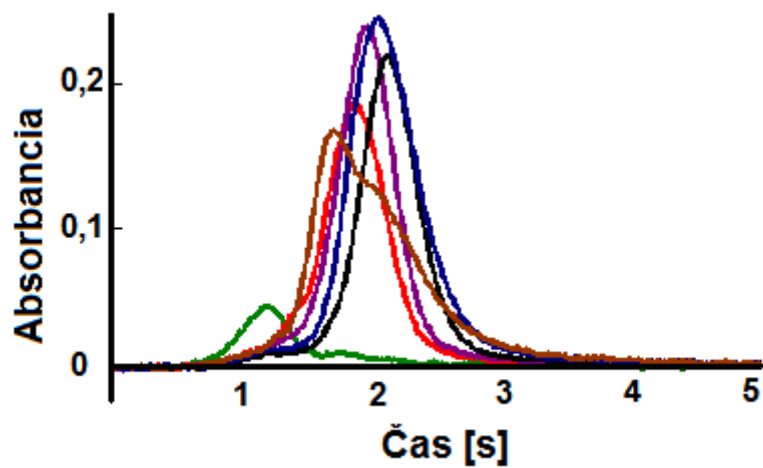
Na začiatku celého výskumu bolo potrebné nájsť odpoveď na viacero otázok, ako prítomnosť modifikátora ovplyvní kolekciu analytu či aké množstvo modifikátora je potrebné na dostatočne účinnú kolekciu selénu za daných podmienok. Najprv bol sledovaný vplyv modifikácie povrchu platformy na účinnosť zachytávania analytu pri rôznych zaťaženiach povrchu vlastným prvkom (selénom).

Pracovalo sa s roztokmi obsahujúcimi 1-10 ng Se v 100 μ l roztoku. Z roztoku analytu bol vygenerovaný plynny hydrid, ktorý bol zavádzaný do atomizačnej trubice a zachytávaný na nemodifikovanom a modifikovanom povrchu platformy pri teplote 300 °C a 900 °C. Prvý experiment bol uskutočnený s nemodifikovanou platformou. Potom bol permanentný modifikátor nanášaný na platformu v podobe roztoku vo viacerých krokoch s následným sušením a pyrolytickou úpravou. Na takto modifikovanej platforme bol v ďalších experimentoch zachytávaný analyt. Použité množstvá modifikátora boli: 0,1; 0,5; 5; 50 a 200 μ g. Z nameraných hodnôt absorbancií pre rôzne koncentrácie analytu boli zostrojené závislosti (kalibračné krivky reprezentujúce izotermie zachytávania). Získané krivky vykresľujú interakciu analytu s modifikovaným povrchom atomizátora.

Obrázok 9 ilustruje kolekciu analytu v rozmedzí 0 až 10 ng selénu pri teplote 400 °C na povrchu grafitovej platformy, modifikovanej rôznymi množstvami irídia. S rastúcim množstvom modifikátora môžeme pozorovať nárast integrovanej absorbancie signálu pre dané množstvo analytu. Obrázok 10 odzrkadľuje priebeh signálov pri kolekcii 2 ng selénu na platforme s rozličnými množstvami irídia. Zelený signál znázorňuje kolekciu selénu na nemodifikovanej platforme. Od ostatných signálov sa odlišuje výrazným posunom maxima k nižším časovým hodnotám. Je pravdepodobné, že selén je v tomto prípade viazaný na povrchu atomizátora slabšou väzbou ako na modifikovanej platforme. K atomizácii analytu dochádza skoro o sekundu skôr. Modifikáciou platformy už pri množstve 0,5 μ g irídia sa dosiahne stabilnejšie a účinnejšie zachytenie selénu na povrchu platformy. Pri zachytávaní 2 ng selénu sa dosiahne najvyššieho signálu pri 50 μ g irídia. Ďalším zvyšovaním množstva použitého modifikátora dochádza k miernemu poklesu absorbancie. Ako je vidno z lineárneho priebehu závislosti na obrázku 9 množstvo zachyteného analytu je úmerné zaťaženiu povrchu analytom. Akákoľvek odchýlka od linearity by indikovala zmenu schopnosti povrchu zachytávať analyt s rastúcim zaťažením. Predbežné experimenty s dávkovaním vodných roztokov pritom ukázali, že kalibračné krivky sú lineárne v zvolenom koncentračnom rozsahu pri zvolenej vlnovej dĺžke analytu.



obrázok 9: Izotermie zachytávania selénu pre rozličné množstvá modifikátora, teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm.



obrázok 10: Tvary signálov pri záchyte 2 ng Se pre rozličné množstvá modifikátora, teplota kolekcie 300 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm.

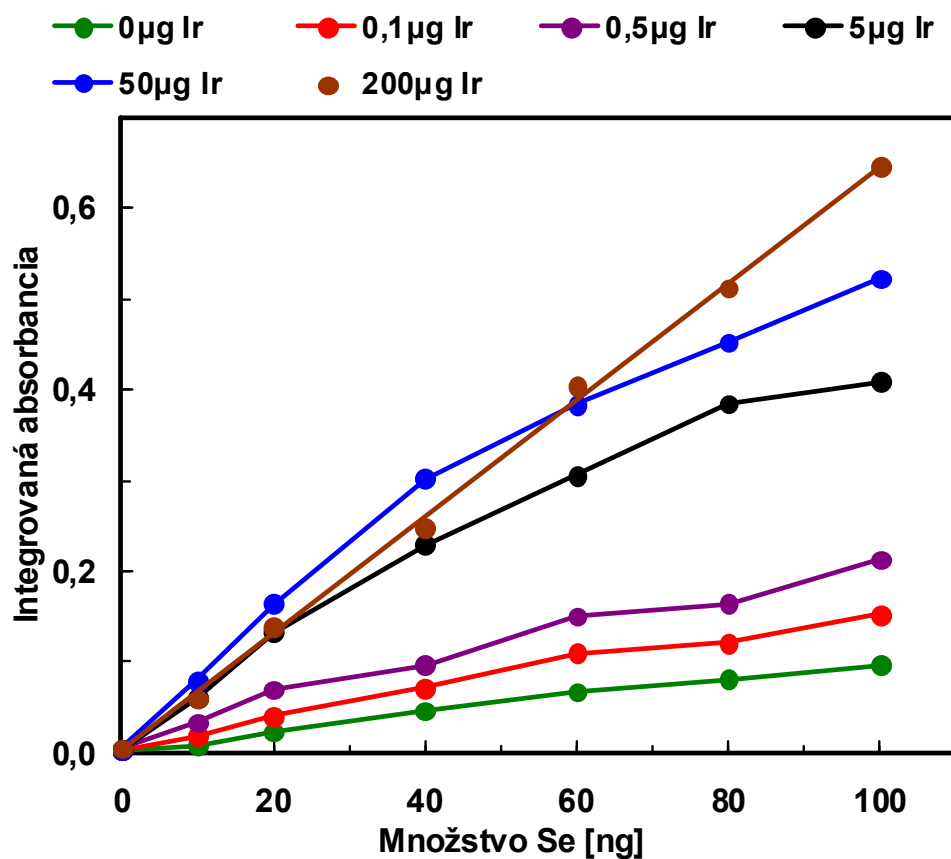
● 0 μg Ir, ● 0.1 μg Ir, ● 0.5 μg Ir, ● 5 μg Ir, ● 50 μg Ir, ● 200 μg Ir

Postupnú stabilizáciu selénu na povrchu s narastajúcim množstvom modifikátora pri podstatne vyššom zaťažení povrchu platformy analytom ilustruje obrázok 11. Analyt bol zachytávaný pri teplote 400 °C na modifikovanom povrchu a meraný pri menej citlivej vlnovej dĺžke 204,0 nm. Množstvá zachytávaného selénu pri tejto vlnovej dĺžke boli v rozsahu 0 až 100 ng. Na obrázku 12 môžeme vidieť tvary signálov znázorňujúce zachytenie 100 ng selénu na platforme modifikovanej rôznymi množstvami irídia. Pri nižších množstvách irídia môžeme pozorovať rozštiepený signál, zložený z dvoch pík. Fialový signál je zobrazením kolekcie selénu na platforme, na ktorej modifikáciu bolo použitých 0,5 µg irídia. Rozštiepený signál je dôsledok nedostatočného množstva modifikátora pre zachytenie daného kvanta selénu. Pík rozštiepeného signálu, ktorého maximum je posunuté k vyšším časovým hodnotám, znázorňuje selén zachytený na modifikovanom mieste platformy. Selén je zachytený stabilnejšie, k atomizácii dochádza neskôr a čas objavenia signálu je preto vyšší. Pík rozštiepeného signálu objavujúci sa ako prvý reprezentuje menej stabilné zachytenie selénu na nemodifikovanej časti platformy alebo trubice, tzn. na grafitovom povrchu. S rastúcim množstvom modifikátora môžeme pozorovať zmenšovanie sa prvého píku a nárast neskôr objavujúceho sa píku. Dochádza k postupnej tvorbe teplotne stabilnejšej formy, ktorá prevláda pri množstve modifikátora nad 5 µg Ir. Tento prípad znázorňuje čierny signál. V mieste objavenia prvého píku môžeme teraz pozorovať len akési zakrivenie, alebo pozostatok píku. Je zrejmé, že so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora vzrastá počet aktívnych miest, ktoré sú potrebné pre stabilné zachytenie analytu. Ako potvrdzuje priebeh izoteriem, so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora rastie kapacita povrchu pre zachytenie analytu.

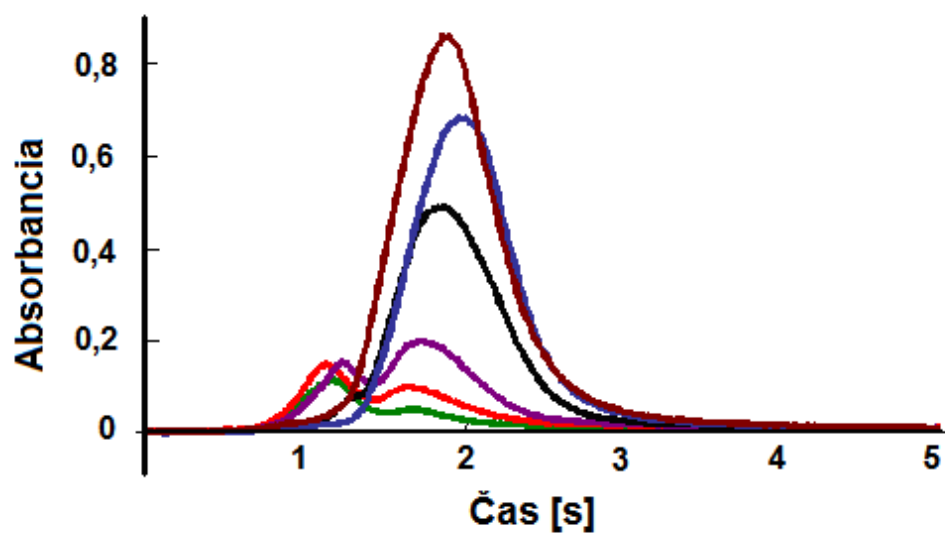
Tvary signálov pre rôzne množstvá selénu a rozličné množstvá modifikátora (obrázok 13) potvrdzujú, že analyt je pri nízkych teplotách kolekcie a nízkych množstvách irídia zachytávaný v dvoch formách. Obrázok A znázorňuje zachytenie 100 ng Se na nemodifikovanej platforme. Selén je zachytávaný na grafitе skoro výlučne v nestabilnej forme. 0,1 µg Ir postačuje pre stabilné zachytenie 10 ng analytu. Počet aktívnych miest na povrchu modifikátora nie je však postačujúci pre kolekciu selénu v množstvách vyšších ako 40 ng. Časť analytu sa zachytáva i v nestabilnej forme, a to na povrchu grafitovej trubice mimo modifikovaný povrch. Obrázok D ilustruje prípad zachytenia selénu na platforme s 5 µg irídia. Nerozštiepený signál posunutý k vyšším časovým hodnotám dokazuje, že 40 ng selénu sa zachytáva v stabilnej forme.

Závislosti na obrázku 11 sú zakrivené s výnimkou pre 200 µg irídia. To poukazuje na to, že až pri množstve 200 µg irídia je množstvo zachyteného analytu úmerné vysokému zaťaženiu. Preto pri štúdiu vplyvu potenciálne súčasne generovaných interferentov (As, Bi a Sb) bola platforma modifikovaná týmto množstvom irídia.

Priebeh signálov po kolekcii 2 ng selénu pri teplote 900 °C znázorňuje obrázok 14. Analyt bol zachytávaný na povrchu grafitovej platformy, modifikovanej rôznymi množstvami irídia. Na rozdiel od zachytávania analytu pri teplote kolekcie 400 °C, pri teplote 900 °C ku kolekcii selénu na grafitovom povrchu bez modifikátora nedochádza (signál s kratším časom objavenia chýba). Z obrázku je zrejmé, že po modifikácii grafitového povrchu dochádza k pevnejšej väzbe analytu na povrchu atomizátora, pričom s rastúcim množstvom modifikátora rastie i množstvo zachyteného analytu. Na kompletne zachytenie selénu pri teplote kolekcie 900 °C postačuje 50 µg irídia.

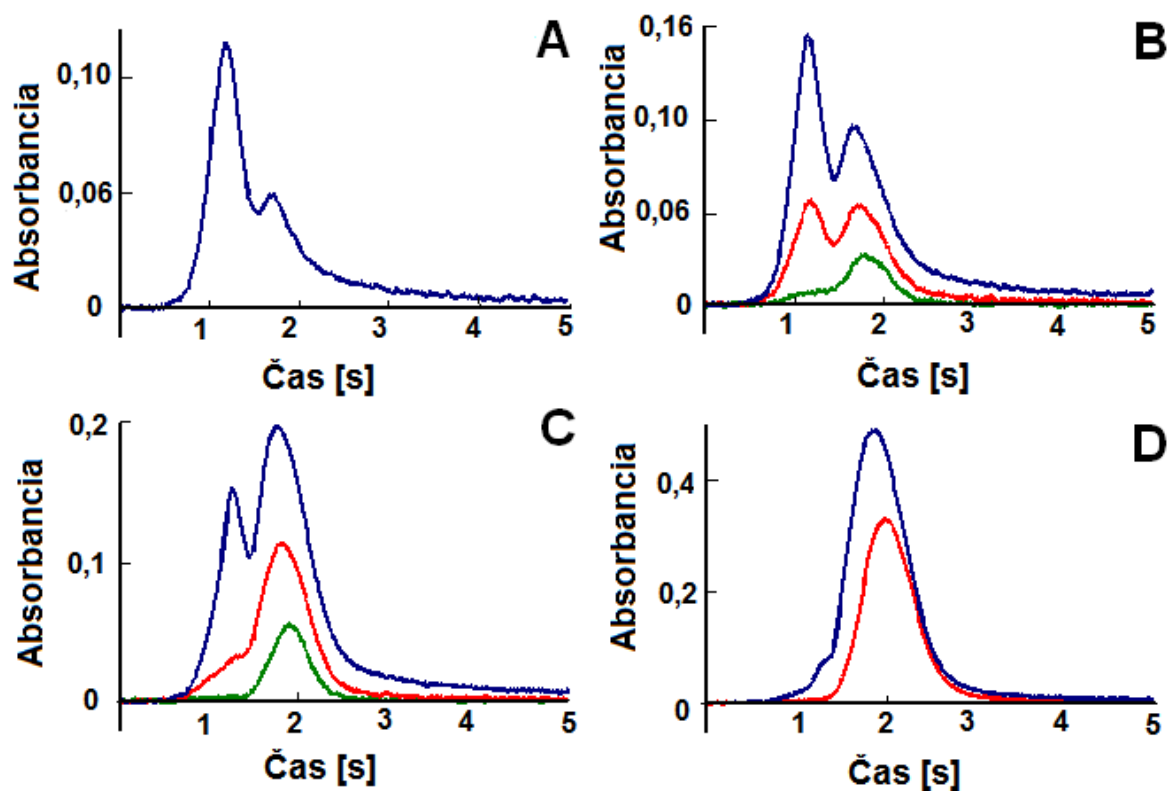


obrázok 11: Izotermy zachytávania selénu pre rozličné množstvá modifikátora, teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 204,0 nm.



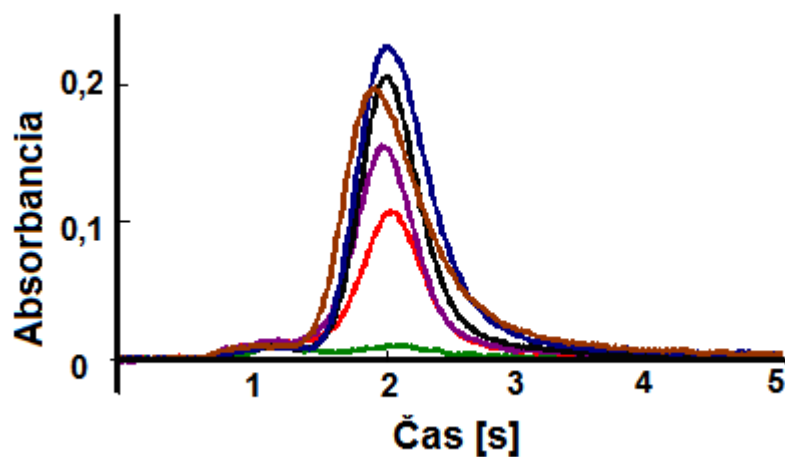
obrázok 12: Tvary signálov pri záchyte 100ng Se pre rozličné množstvá modifikátora, teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 204,0 nm.

● 0 µg Ir, ● 0,1 µg Ir, ● 0,5 µg Ir, ● 5 µg Ir, ● 50 µg Ir, ● 200 µg Ir



obrázok 13: Tvary signálov pre rôzne množstvá selénu a rozličné množstvá modifikátora
teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 204,0 nm.

A 0 μg Ir, B 0,1 μg Ir, C 0,5 μg Ir, D 5 μg Ir, ● 100 ng Se, ● 40 ng Se, ● 10 ng Se



obrázok 14: Tvary signálov pri záchyte 2 ng Se pre rozličné množstvá modifikátora,
teplota kolekcie 900 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm.

● 0 μg Ir, ● 0,1 μg Ir, ● 0,5 μg Ir, ● 5 μg Ir, ● 50 μg Ir, ● 200 μg Ir

Jasným záverom tohto experimentu je skutočnosť, že interakcia modifikátora a analytu zabráňuje stratám analytu počas kroku kolekcie. Modifikátor stabilizuje analyt v atomizátore tvorbou termicky stabilnej zlúčeniny, takže je možné použiť i vyššie teploty v kroku zachytávania analytu na platforme. Druhým dôležitým poznatkom, vyplývajúcim z tohto experimentu, je fakt, že množstvo zachyteného analytu rastie so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora až do 200 μg Ir. Kapacita povrchu pre zachytenie analytu je relatívne vysoká a postačujúca pre praktické použitie a stanovenie tohto analytu na stopovej úrovni.

6.1.2. Sledovanie vplyvu teploty na účinnosť zachytávania

Na kompletne posúdenie účinnosti zachytávania analytu na modifikovanom povrchu bol sledovaný i vplyv teploty atomizátora v kroku kolekcie analytu. Teplota by mohla ovplyvňovať procesy v plynnej fáze atomizátora i interakcie analytu s povrchom grafitovej platformy, či modifikátora.

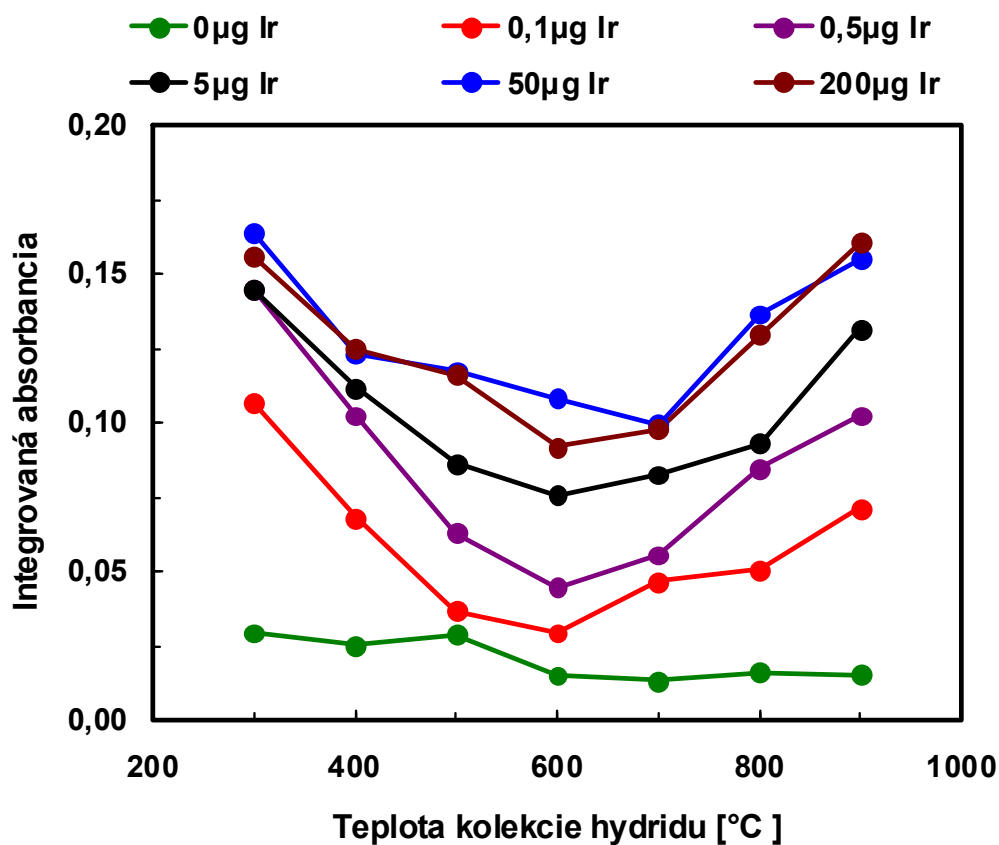
Z roztoku o objeme 100 μl obsahujúcom 2 ng selénu bol vygenerovaný hydrid, ktorý bol vnášaný do grafitovej trubice pri rôznych teplotách atomizátora. Rozmedzie použitých teplôt kolekcie bolo 300 $^{\circ}\text{C}$ až 900 $^{\circ}\text{C}$. Namerané boli krivky kolekcie analytu pre rozličné množstvá modifikátora 0; 0,1; 0,5; 5; 50 a 200 μg (obrázok 15).

Tak ako potvrdzuje priebeh izoteriem, tak aj krivky závislosti na teplote kolekcie analytu dokazujú, že so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora rastie kapacita povrchu pre zachytenie analytu. Krivky kolekcie selénu namerané pre rozličné množstvá irídia majú charakteristický tvar. Závislosti hodnoty integrovanej absorbancie na teplote kolekcie majú klesajúci charakter až do teploty 600 $^{\circ}\text{C}$. Pri vyšších teplotách kolekcie znovu dochádza k postupnému nárastu absorbancie.

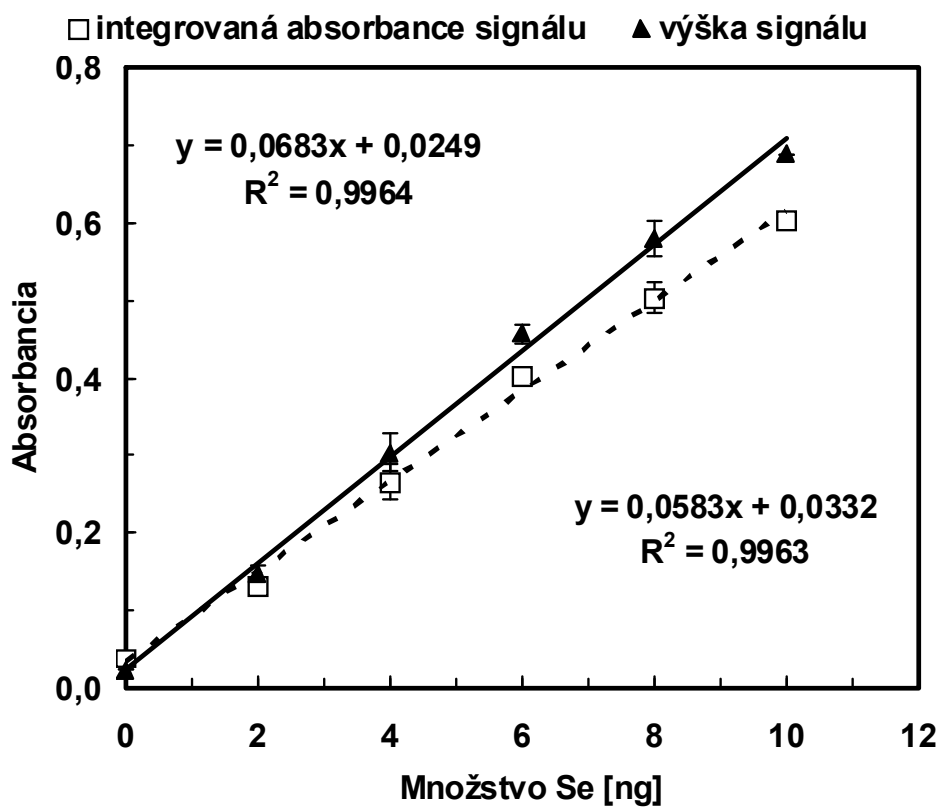
Na základe tohto experimentu je možné skonštatovať, že maximálna účinnosť zachytenia selénu je dosahovaná za teplôt 300 – 400 $^{\circ}\text{C}$ alebo 800 – 900 $^{\circ}\text{C}$. Pri teplote 600 $^{\circ}\text{C}$ je pozorovaný výrazný pokles absorbancie, a to u všetkých použitých množstiev modifikátora. Pri nízkych množstvách modifikátora (pod 1 μg) zaniká prvá časť dvojitého signálu (obrázok 10) pri teplote nad 600 $^{\circ}\text{C}$ (obrázok 14).

6.1.3. Sledovanie vplyvu doby zachytávania hydridu, objemu vzorky a zloženia plynnej fázy

Sledovaním vplyvu doby zachytávania hydridu na platforme atomizátora boli otestované kolekčné vlastnosti povrchu modifikátora. Experiment bol založený na zavádzaní hydridu pomocou tepelne izolovanej kremennej kapiláry na povrch modifikovanej platformy atomizátora počas rôzne dlhých krokov kolekcie. Teplota kolekcie ako aj množstvo modifikátora bolo zvolené na základe predchádzajúcich experimentov. Množstvo irídia použitého na modifikáciu atomizačnej trubice používanej počas celého experimentu bolo 200 μg . Kolekcia 2 ng selénu prebiehala vždy pri teplote 400 $^{\circ}\text{C}$ počas 40 sekúnd. Na zachytenie potrebného množstva hydridu bol krok kolekcie niekoľkokrát po sebe opakovaný. Krok atomizácie bol spustený až po uskutočnení zvoleného počtu kolekčných krokov. Obrázok 16 ukazuje výsledok testovania. Priebeh experimentu odzrkadľuje tabuľka 7 a teplotný program pri skúške kapacity povrchu modifikátora zobrazuje tabuľka 8. Z výsledkov na obrázku 16 vyplýva, že predchádzajúce kroky kolekcie nemajú vplyv na kvalitu povrchu modifikátora, a že ani vodík generovaný chemickou reakciou a ani vodná para strhávaná nosným plynom nebráni zachytávaniu analytu. Tvar signálov sa s počtom kolekčných krokov nemenil.



obrázok 15: Krivky kolekcie selénu (2 ng Se) pre rozličné množstvá modifikátora, vlnová dĺžka 196,0 nm



obrázok 16: Skúška kapacity povrchu modifikátora

Tabuľka 7: Priebeh experimentu pri skúške kapacity povrchu modifikátora

množstvo Se [ng]	0	2	4	6	8	10
počet krokov kolekcie	1	1	2	3	4	5
kolekčná doba [s]	40	40	80	120	160	200

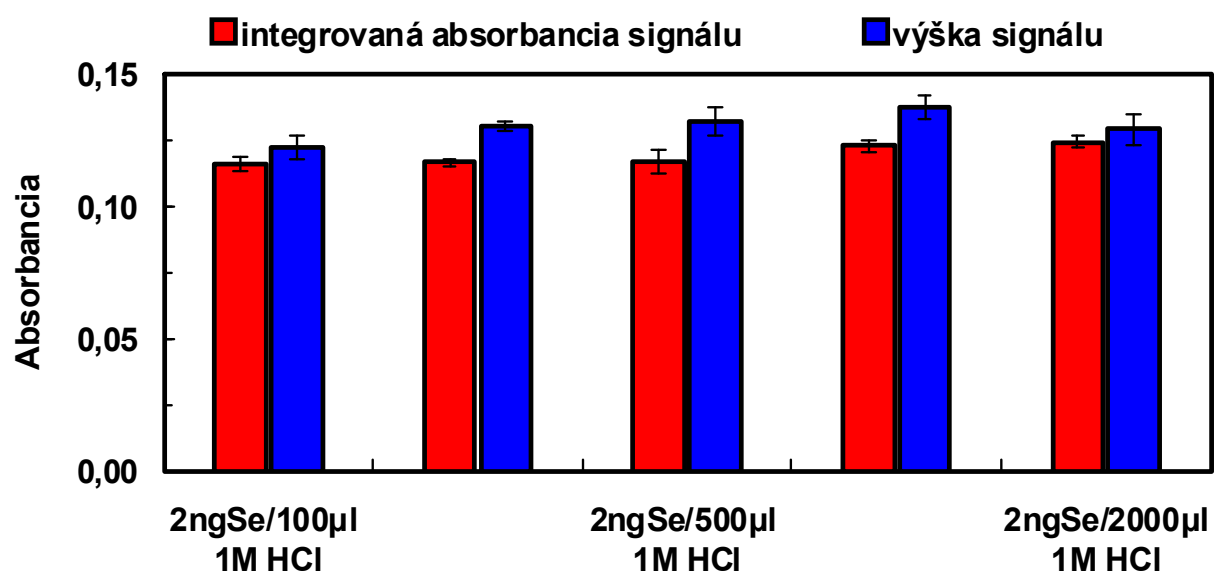
Tabuľka 8: Teplotný program pri skúške kapacity povrchu modifikátora

krok	teplota [°C]	doba nárastu [s]	čas trvania [s]	prietok Ar*
1 stabilizácia teploty	400	10	10	áno
2 kolekcia	400	1	40	nie
3 stabilizácia teploty	300	1	10	áno
opakovanie krokov 1-3				
4 atomizácia	2000	0	5	nie
5 čistenie	2100	1	1	áno

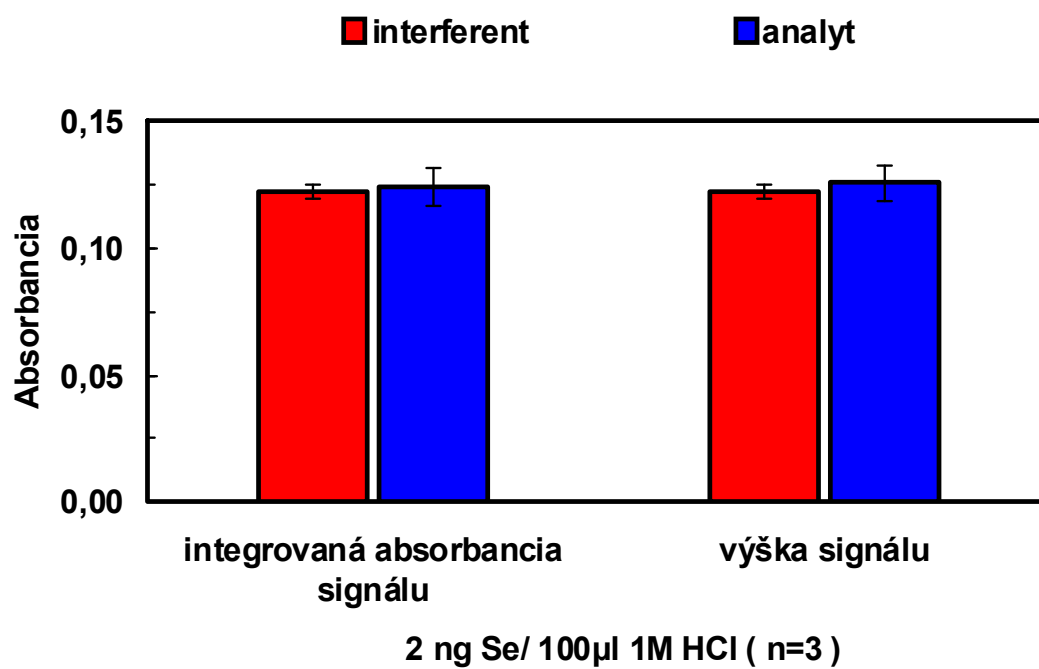
* pozn.: prietok interného plynu 250 ml.ml⁻¹ Ar

Roztok analytu bol bežne dávkovaný do prúdu kyseliny chlorovodíkovej pomocou otočného injekčného ventilu so slučkou so štandardne zvoleným objemom 100 µl. Tu sa naskytla otázka, či by mohol kolekciu analytu ovplyvňovať objem dávkovanej kvapalnej vzorky. Na modifikovaný povrch sa zavádzali 2 ng analytu vo forme hydridu, ktorý bol generovaný vždy z rôznych objemov 100, 200, 500, 1000 a 2000 µl 1M HCl. Analyt bol zachytávaný pri teplote kolekcie 400 °C, pričom doba zachytávania bola adekvátne prispôbena veľkosti objemu roztoku vzorky. Hydrid selénu, generovaný z roztoku o objeme 200-1000 µl, bol vnášaný do atomizačnej trubice po dobu 60 sekúnd. Pre objem 2000 µl bola zvolená doba zachytenia 80 sekúnd. Výsledok experimentu zaznamenáva obrázok 17. Identické hodnoty absorpcií namerané pri rozličných objemoch roztoku analytu dokazujú, že objem vzorky, a tiež i koncentrácia hydridu v plynnej fáze, nemá vplyv na zachytávanie analytu.

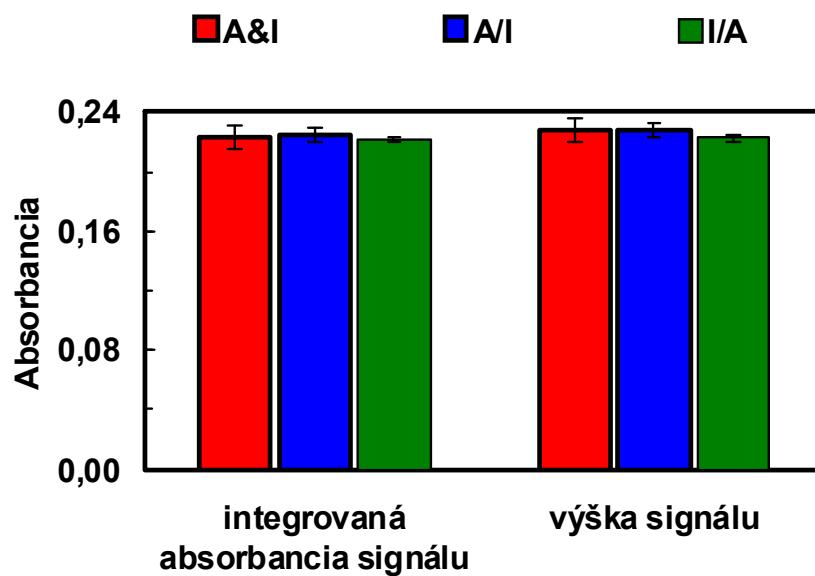
Ako už bolo spomenuté v experimentálnej časti dizertačnej práce, aparátúra použitá na generovanie hydridov pozostávala z dvoch identických jednotiek, ktoré slúžili pre oddelené generovanie analytu a interferentu. Jedna z nasledujúcich častí dizertačnej práce sa zaoberá sledovaním vplyvu rôzneho poradia vnášania analytu a interferentu do atomizátora na mieru zachytenia analytu. Bolo preto potrebné posúdiť účinnosť generovania z analytického a interferenčného kanála. Na predbežné merania bol použitý roztok selénu o koncentrácii 2 ng/ 100 µl. Porovnané boli výsledky získané generovaním hydridov selénu v analytickom a v interferenčnom kanáli samostatne (obrázok 18) a výsledky pre tri rôzne kombinácie dávkovania selénu z oboch jednotiek, slúžiacich na generovanie hydridov (obrázok 19). Jednalo sa o súčasné dávkovanie hydridov selénu do atomizátora z analytického a interferenčného kanála, o dávkovanie v poradí analytický – interferenčný kanál a v poradí interferenčný – analytický kanál. Na základe tohto experimentu bol vyvodený záver, že poradie dávkovania z analytického a interferenčného kanála výsledok merania neovplyvňuje, a že oba kanály vykazujú tie isté vlastnosti pri generovaní, separácii hydridov a ich zavádzaní do atomizátora.



obrázok 17: Vplyv objemu vzorky na záchyt analytu



obrázok 18: Porovnanie dávkovania z analytického a interferenčného kanálu



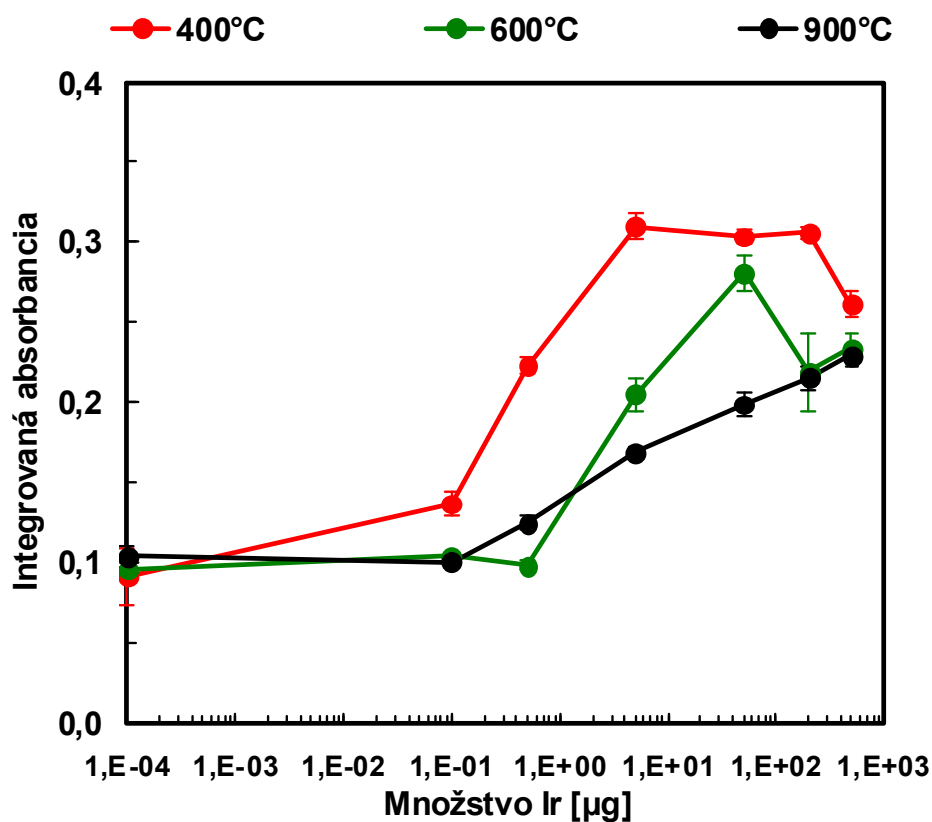
2 x 2 ng Se/ 100μl 1M HCl (n=3)

obrázok 19: Vplyv rôznych kombinácií dávkovania selénu z oboch jednotiek slúžiacich na generovanie hydridov

A&I – súčasné generovanie z oboch kanálov

A/I - postupné generovanie z analytického a interferenčného kanála

I/A - postupné generovanie z interferenčného a analytického kanála



obrázok 20: Vplyv rôznych množstiev modifikátora na kolekciu selénu pri postupnom generovaní a kolekcii v poradí interferent (1 μg As)/analyt (4 ng Se).

6.1.4. Interferencie

6.1.4.1. Sledovanie vplyvu množstva modifikátora na mieru zachytávania v prítomnosti interferentu

Na konkrétnom príklade kolekcie selénu v prítomnosti arzénu bolo sledované ako rôzne množstvá permanentného modifikátora na platforme atomizátora ovplyvnia mieru zachytávania analytu v prítomnosti vybraného interferentu. Aby bolo možné posúdiť vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov v plynnej fáze, hydridy analytu a interferentu boli generované z roztokov 1 M HCl v dvojkanálovom systéme na generovanie hydridov. Selén (4 ng) vo forme hydridu bol zachytávaný na modifikovanej platforme atomizátora pri význačných teplotách 400, 600 a 900 °C (viď. kap. 6.1.2.). Hydrid arzénu (1 µg) bol generovaný v druhom separačnom kanáli a do priestoru atomizačnej trubice bol vnášaný buď súčasne s analytom, alebo v poradí interferent/analyt, analyt/interferent. Použité množstvá modifikátora sa pre jednotlivé experimenty pohybovali v rozmedzí 0 až 500 µg.

Vplyv rôznych množstiev modifikátora na kolekciu selénu pri súčasnej kolekcii hydridu analytu a interferentu, a pri postupnom generovaní a následnej kolekcii hydridu v poradí interferent/analyt vykresľujú obrázky 20 a 21, tvary signálov potom obrázok 22. Trendy kriviek pre teplotu 400 °C pre oba typy kolekcie sú takmer identické. Závislosti namerané pri vyšších teplotách sa pri súčasnej a postupnej kolekcii hydridu analytu a interferentu mierne líšia. Kým pre súčasné zachytávanie analytu a interferentu sú hodnoty absorbie relatívne nízke, pre zachytávanie v poradí interferent/analyt je množstvo zachyteného analytu približne dvojnásobné.

S rastúcim množstvom modifikátora sa signál analytu zvyšuje a posúva k vyšším hodnotám času objavenia. Pri nízkych teplotách sa prejavuje štepenie signálu vplyvom interferentu. So zvyšujúcou sa teplotou prvá časť štepeného signálu zaniká, druhá časť sa znižuje.

Závislosti pre postupné generovanie a následnú kolekciu hydridu v poradí analyt/interferent sú rovnaké ako pre súčasné generovanie a zachytávanie, preto nie sú tieto závislosti a signály v tejto časti práce uvádzané.

6.1.4.2. Sledovanie vplyvu teploty na účinnosť zachytávania v prítomnosti interferentu

Ako ukazujú výsledky v predchádzajúcej kapitole, i teplota vplýva na účinnosť kolekcie analytu v prítomnosti interferentu. Teplota môže totiž veľkou mierou pôsobiť na reakcie analytu a interferentu vo vnútri atomizátora. Výrazne tiež môže vplývať na ich interakciu s povrchom modifikátora.

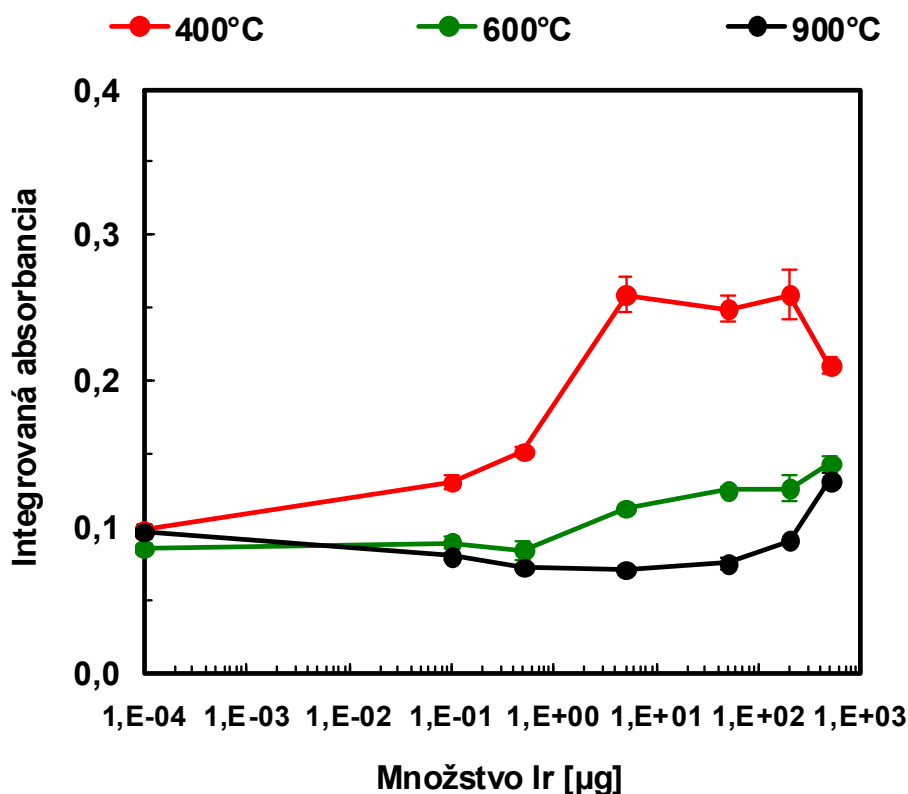
Študovaný bol preto vplyv teploty na kolekciu selénu na modifikovanom povrchu 200 µg irídia v prítomnosti interferentu arzénu, antimónu a bizmutu, a to v celom rozmedzí teplôt 300 °C až 900 °C.

Pri súčasnej kolekcii hydridov generovaných zo 4 ng selénu a 1 µg arzénu dochádza vplyvom vyšších teplôt k poklesu signálu analytu. Krivka závislosti integrovanej absorbie signálu selénu na teplote vykazuje za prítomnosti arzénu výrazne klesajúci trend (obrázok 23). Získané signály pre teploty 300 °C až 500 °C sú rozštiepené (obrázok 24). So zvyšujúcou sa teplotou výška i plocha píku klesá, pričom prvá časť signálu výraznejšie.

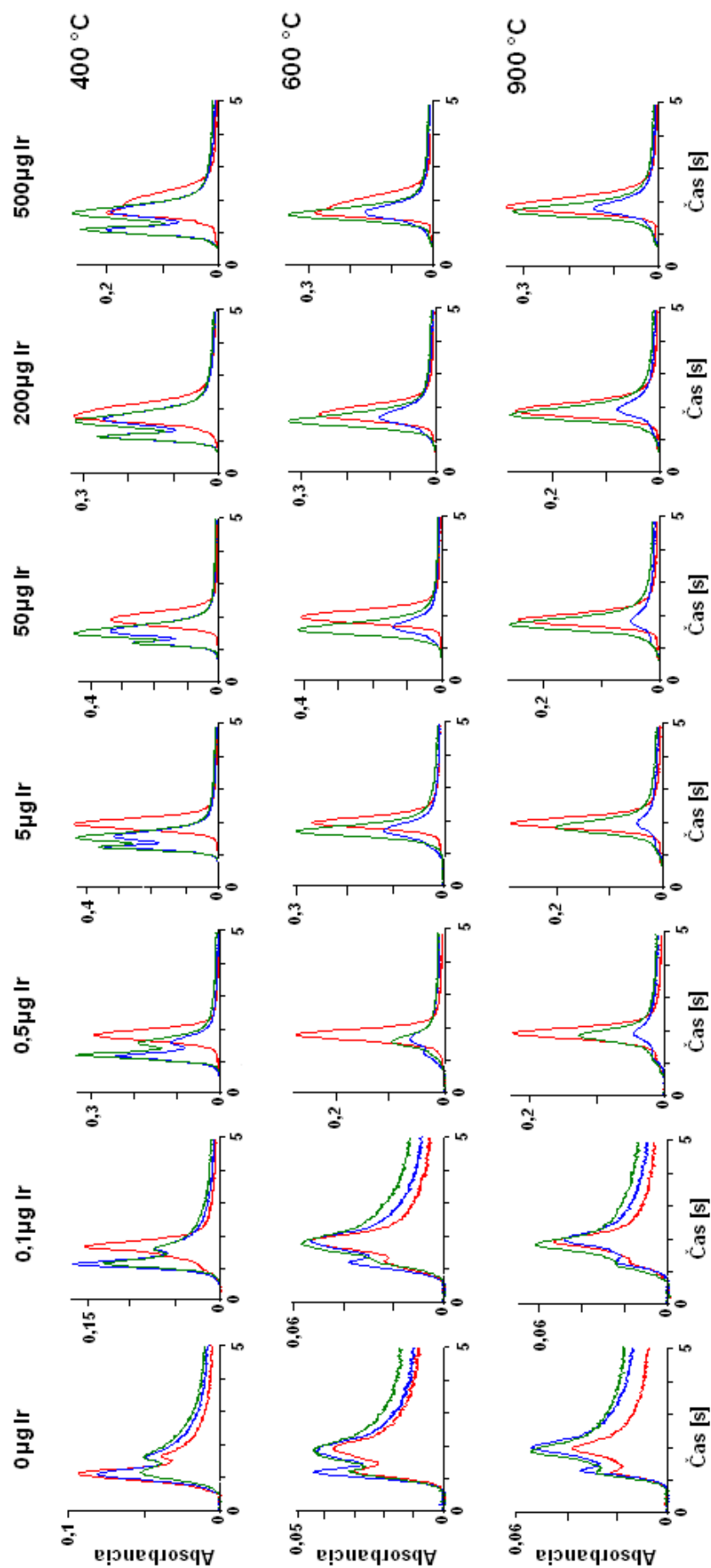
Podobný vplyv teploty na súčasnú kolekciu selénu (4 ng Se) a antimónu (1 µg Sb) ukazuje (obrázok 25). Absorbčné píky selénu nie sú v prítomnosti antimónu tak výrazne rozštiepené ako pri interferencii As. So zvyšujúcou sa teplotou ich výška i plocha klesá. (obrázok 26).

Vplyv teploty na účinnosť zachytávania analytu pri súčasnej kolekcii hydridov generovaných z 4 ng selénu a 0,3 µg bizmutu vykresľuje krivka na obrázku 27. Absorbčné signály selénu pre teploty 300 °C až 600 °C sú rozštiepené výraznejšie než pri interferencii As (obrázok 28). So zvyšujúcou sa teplotou až do 700 °C výška i plocha píku klesá. Pri teplotách 800 °C až 900 °C dochádza k nárastu integrovanej absorbancie, vďaka výraznému chvostovaniu signálov.

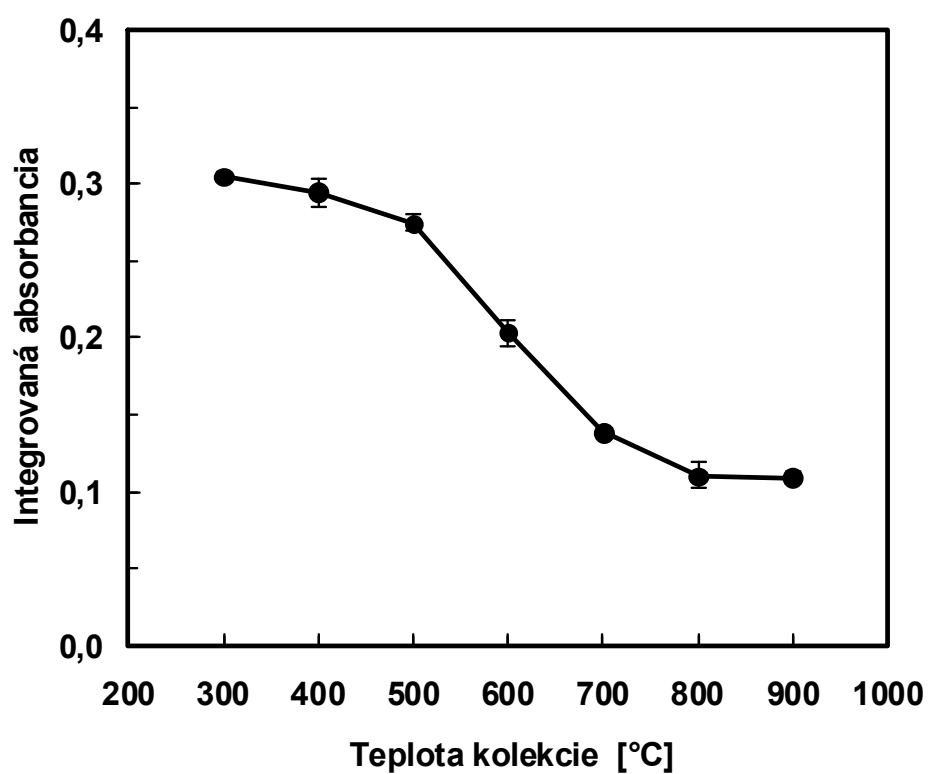
Vplyv teploty na mieru interferencie je pre tieto tri študované interferenty veľmi podobný, iba tvary signálov analytu sa v prítomnosti rôznych interferentov výrazne odlišujú.



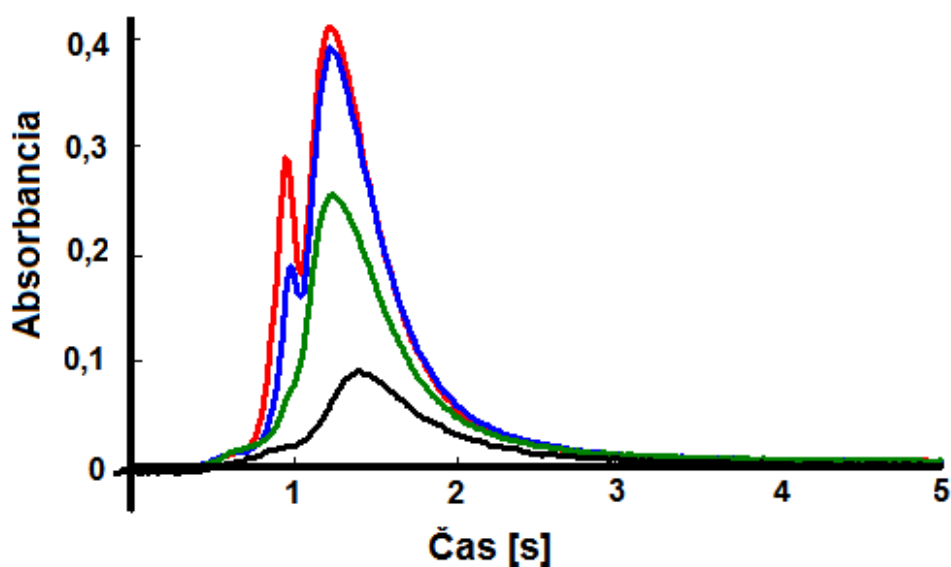
obrázok 21: Vplyv rôznych množstiev modifikátora na kolekciu selénu pri súčasnom generovaní a kolekcii analytu (4 ng Se) a interferentu (1 µg As).



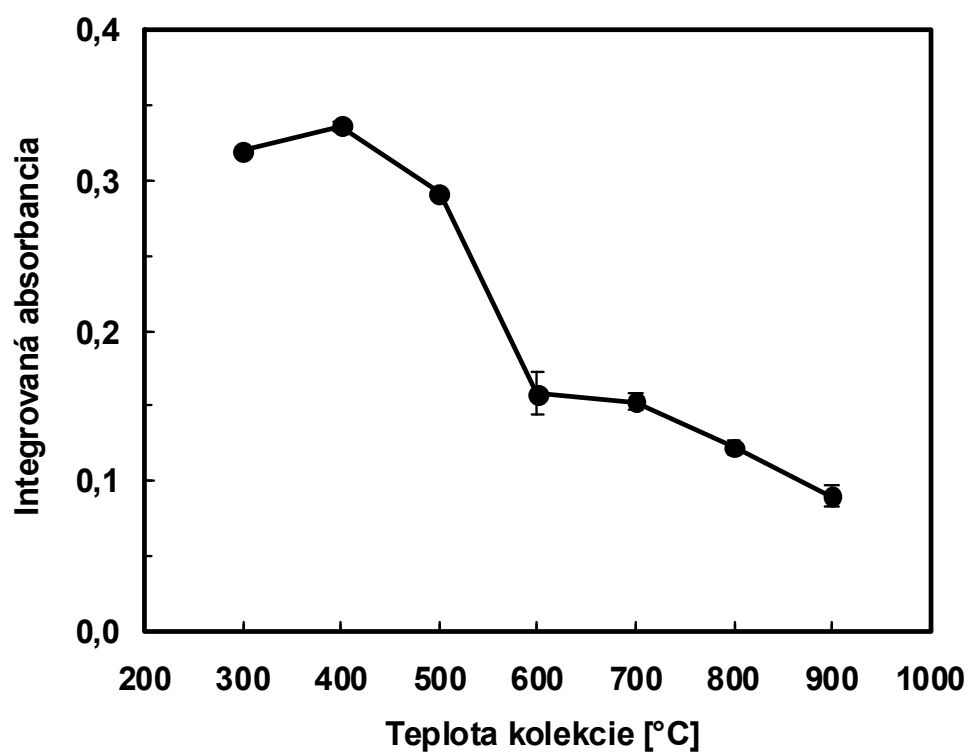
obrázok 22: Vplyv rôznych množstiev modifikátora na signál selénu pri súčasnom a postupnom generovaní a kolekcií analytu (4 ng Se) a interferentu (1 μg As) (● bez interferentu, ● súčasné generovanie a kolekcia, ● postupné generovanie a kolekcia v poradí interferent/analyt)



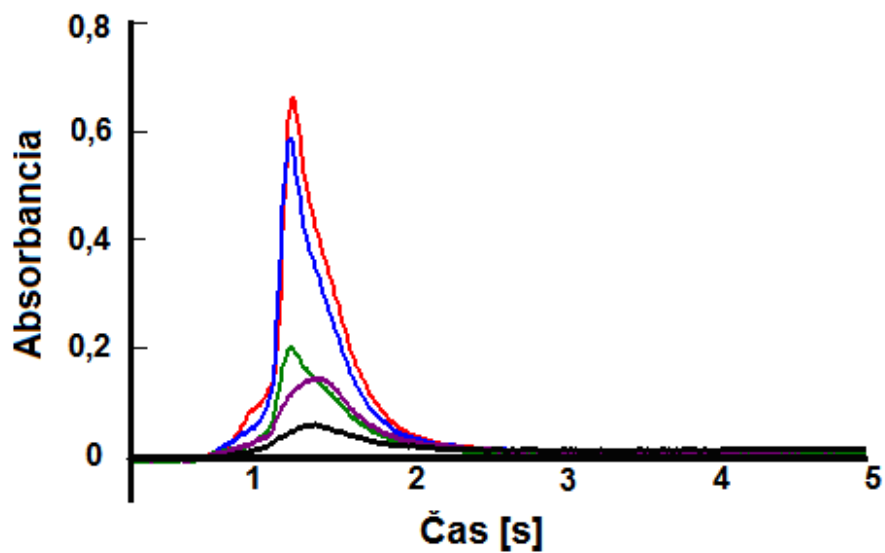
obrázok 23: Vplyv arzénu (1 μg As) na kolekciu selénu (4 ng Se) pri rozličných teplotách pri súčasnom generovaní.



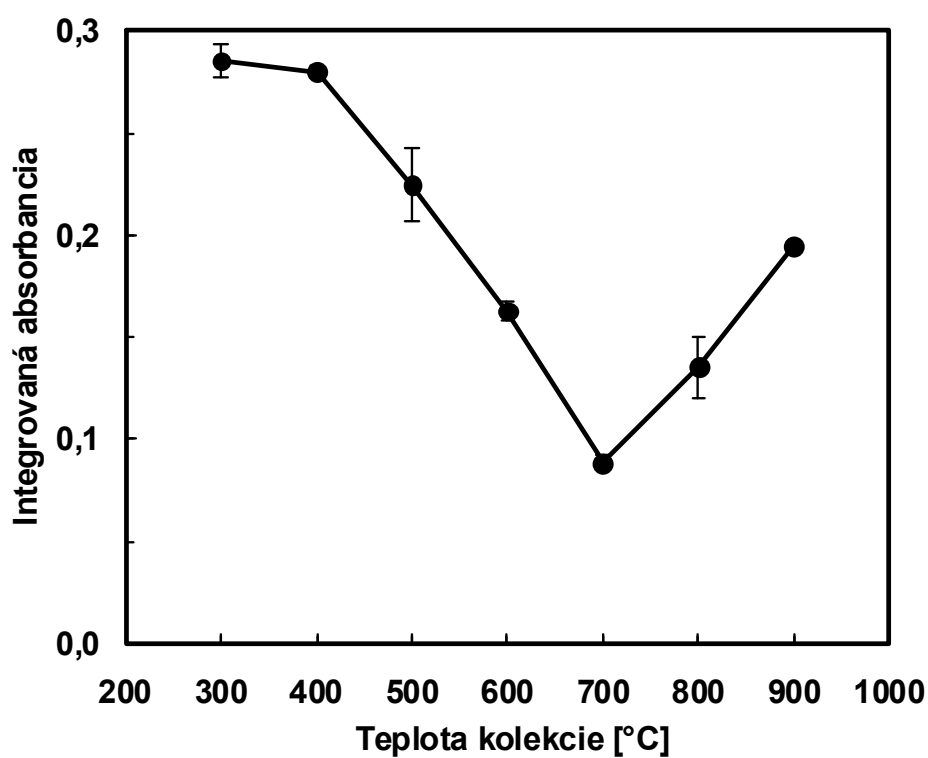
obrázok 24: Vplyv arzénu na kolekciu selénu pri rôznych teplotách (● 900 °C, ● 600 °C, ● 500 °C, ● 400 °C), pri súčasnom generovaní a kolekcii analytu (4 ng Se) a interferentu (1 μg As), vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 μg Ir.



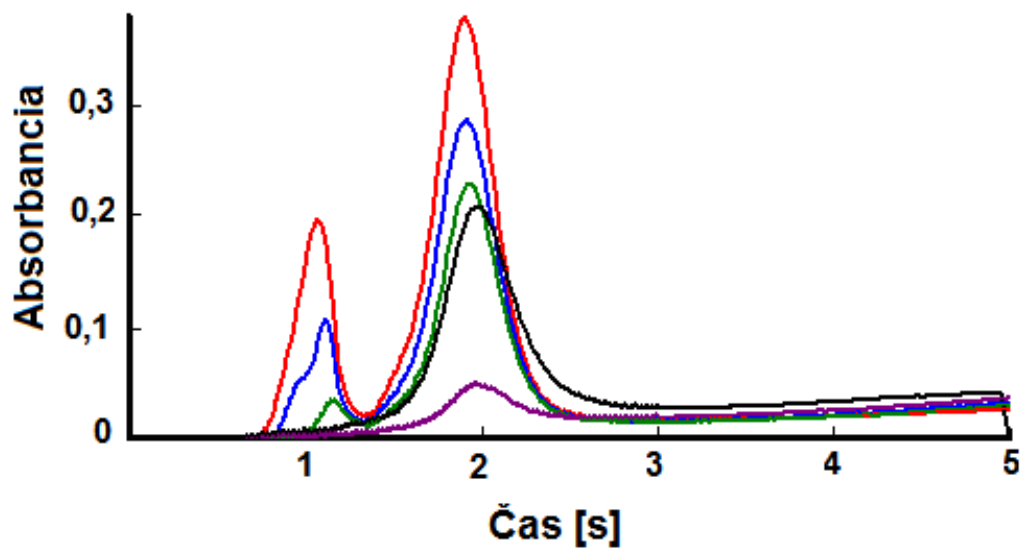
obrázok 25: Vplyv antimónu (1 μg Sb) na kolekciu selénu (4 ng Se) pri rozličných teplotách pri súčasnom generovaní



obrázok 26: Vplyv antimónu na kolekciu selénu pri rôznych teplotách (● 900 °C, ● 700 °C, ● 600 °C, ● 500 °C, ● 400 °C), súčasné generovanie a kolekcia analytu (4 ng Se) a interferentu (1 μg Sb), vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 μg Ir.



obrázok 27: Vplyv bizmutu (0,3 μg Bi) na kolekciu selénu (4 ng Se) pri rozličných teplotách pri súčasnom generovaní



obrázok 28: Vplyv bizmutu na kolekciu selénu pri rôznych teplotách (● 900 °C, ● 700 °C, ● 600 °C, ● 500 °C, ● 400 °C), súčasné generovanie a kolekcia analytu (4 ng Se) a interferentu (0,3 μg Bi), vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 μg Ir.

6.1.4.3. Sledovanie vplyvu množstva interferentu na účinnosť zachytávania analytu

Významnou súčasťou štúdia interferencií hydridotvorných prvkov bolo taktiež sledovanie vplyvu množstva interferentu na účinnosť zachytenia analytu. V tejto súvislosti bolo dôležité preskúmať, pri akom množstve je ešte prítomnosť súčasne generovaného potenciálneho interferentu tolerovateľná.

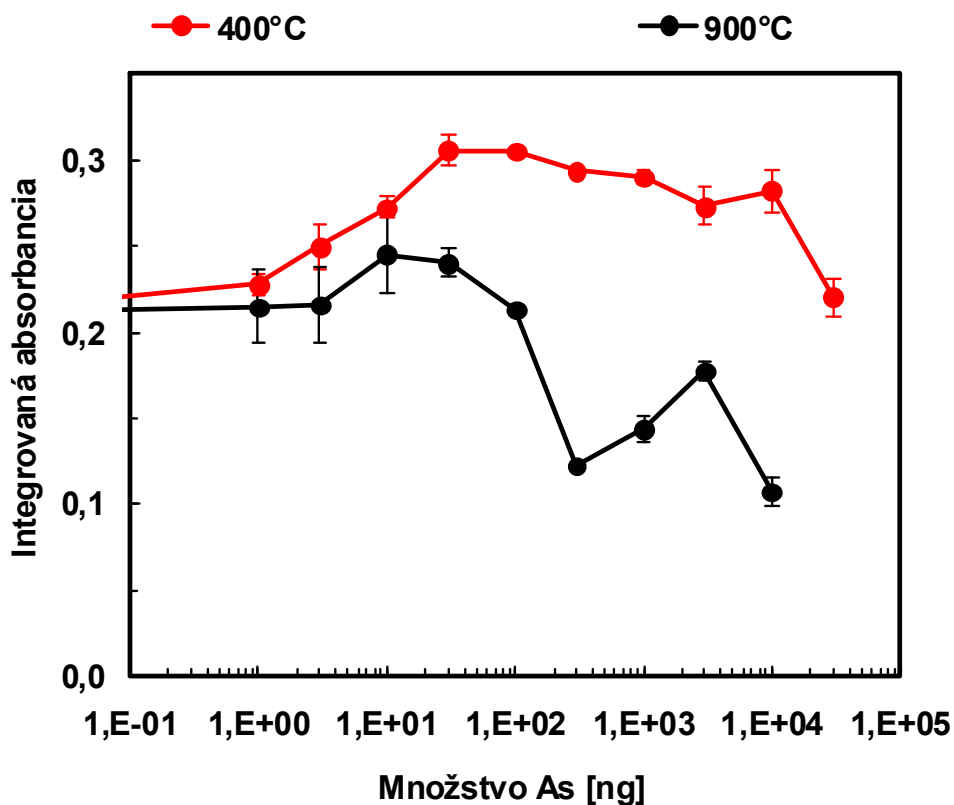
Preskúmaný bol vplyv rôznych množstiev arzénu, antimónu a bizmutu na efektivitu zachytávania selénu. Interferent bol generovaný v rovnakom čase ako analyt a ich hydridy boli vnášané súčasne do atomizačnej trubice opatrenej platformou, modifikovanou 200 µg irídia, ktorá ako ukázali experimenty popísané v predchádzajúcich kapitolách, by mala mať čo najvyššiu kolekčnú kapacitu, a mala by byť čo najviac odolná voči potenciálnym interferenciám pri kolekcii. Merania prebiehali pri dvoch rôznych teplotách kolekcie 400 °C a 900 °C. V priebehu celého experimentu boli hydridy generované zo 100 µl roztoku s obsahom 4 ng Se. Merania kolekcie prebiehali pre pomerne široký rozsah množstva interferentu (0 - 30 µg).

Prípád súčasného generovania a kolekcie hydridov selénu a arzénu znázorňuje obrázok 29. Pri teplote 400 °C sa interferencia arzénu prejavuje v podobe rozštiepených signálov, pričom prvá časť signálu sa objavuje v kratšom čase než signál analytu bez súčasne generovaného hydridu interferentu. V grafoch sú uvádzané iba hodnoty integrovanej absorbancie, lebo vyhodnocovanie výšok rozštiepených signálov by nemalo zmysel, viď. napr. obrázok 30. Rovnako, iba zrovnávanie hodnôt integrovaných absorbancií bez posudzovania zmien tvarov signálov môže byť zavádzajúce, predovšetkým, ak sa prejavuje značné chvostovanie signálov pri veľkých množstvách interferentu, napr. na obrázku 30 a 31. Zmeny signálu spôsobuje už 0,03 µg arzénu (obrázok 30). Pri teplote kolekcie 900 °C arzén spôsobuje viditeľnú interferenciu a výrazne znižuje signál pri 0,3 µg As (obrázok 29 a 31).

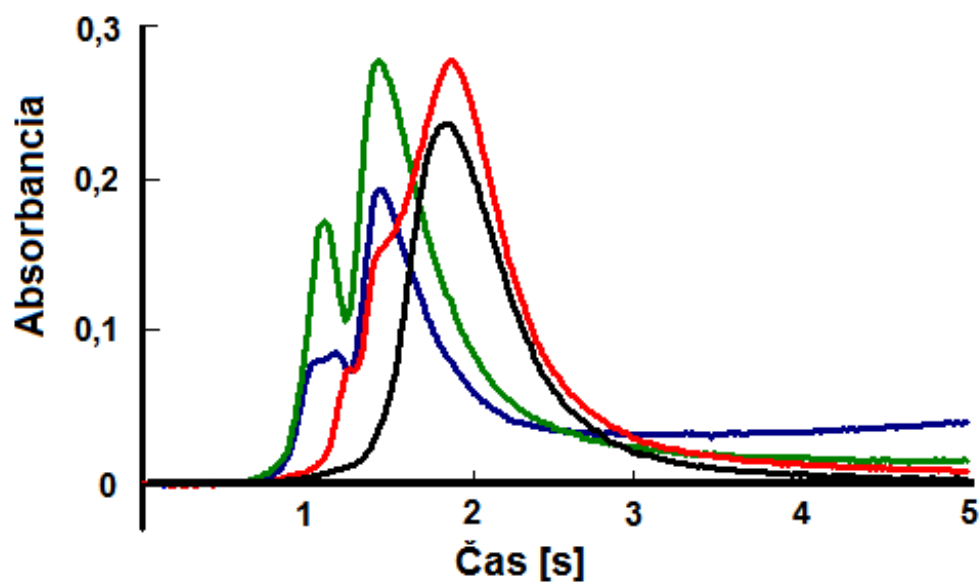
Obrázok 32 zobrazuje prípad súčasného generovania a kolekcie hydridov selénu a antimónu. Vplyv antimónu na kolekciu selénu pri teplote 400 °C demonštruje posun maxima absorbčného signálu k nižším časovým hodnotám. Viditeľné zmenšenie integrovanej absorbancie spôsobuje 30 µg antimónu (obrázok 33). Na rozdiel od teploty 400 °C dochádza pri teplote kolekcie 900 °C k interferencii už pri súčasnom generovaní hydridu z množstva 0,3 µg antimónu. Interferencia sa prejavuje viditeľným znížením signálu (obrázok 32 a 34).

Výsledok súčasného generovania a kolekcie hydridov selénu a bizmutu ilustruje obrázok 35. Pri teplote 400 °C sa interferencia bizmutu prejavuje výrazným rozštiepením signálov. Rozoznateľná prvá časť sa objavuje v kratšom čase už pri experimente s 0,01 µg bizmutu (obrázok 36). Pri teplote kolekcie 900 °C dochádza za prítomnosti bizmutu k zníženiu signálu. V množstve 0,3 µg spôsobuje bizmut viditeľnú interferenciu (obrázok 35 a 37).

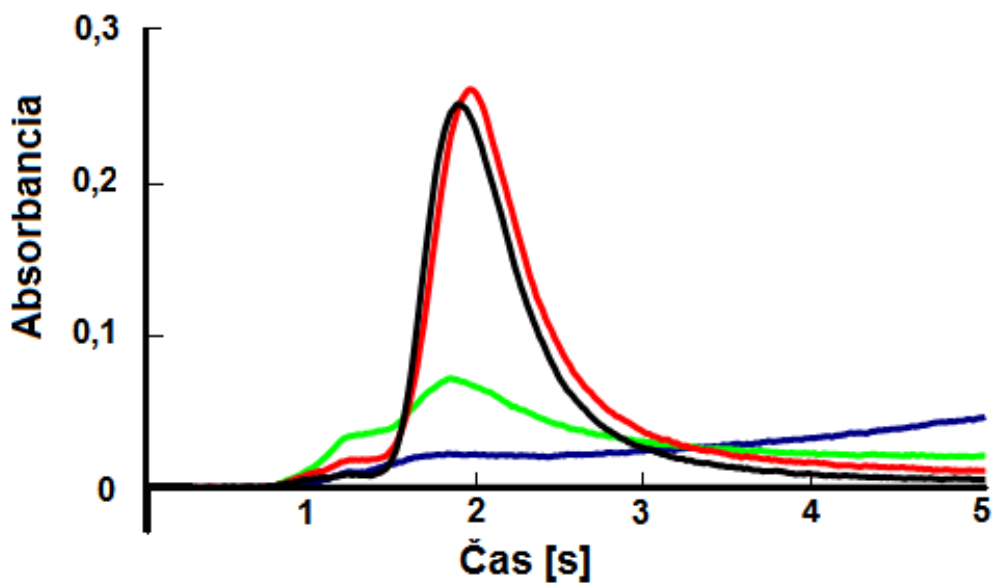
Pri vyšších množstvách interferentov sa výrazne tvorí chvost na konci signálov, ktorý znemožňuje kvantitatívnejšie vyhodnocovanie signálov.



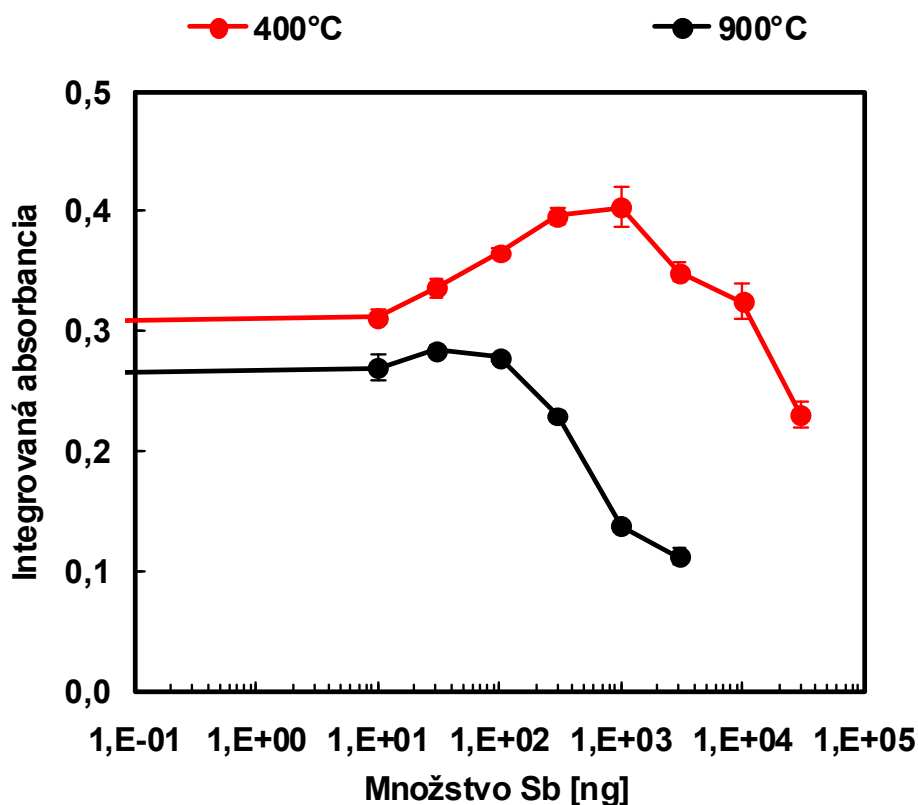
obrázok 29: Vplyv rôznych množstiev arzénu na kolekciu selénu pri súčasnom generovaní a kolekcií hydridov analytu a interferentu.



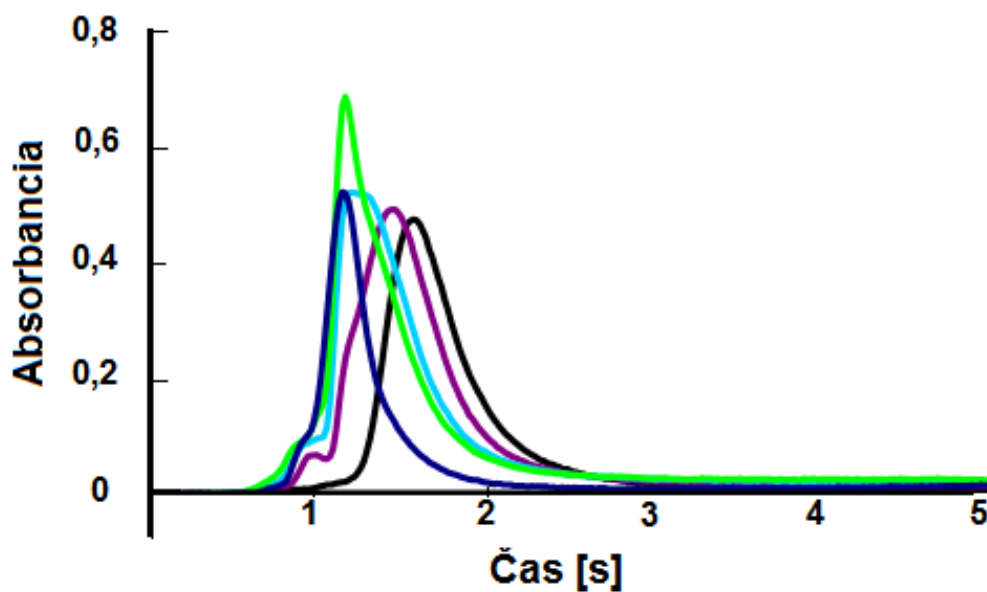
obrázok 30: Vplyv rôznych množstiev arzénu na signál zachyteného selénu pri súčasnom generovaní a kolekcií hydridov analytu (4 ng Se) a interferentu (● 0 µg As, ● 0,03 µg As, ● 3 µg As, ● 30 µg As). Teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 µg Ir.



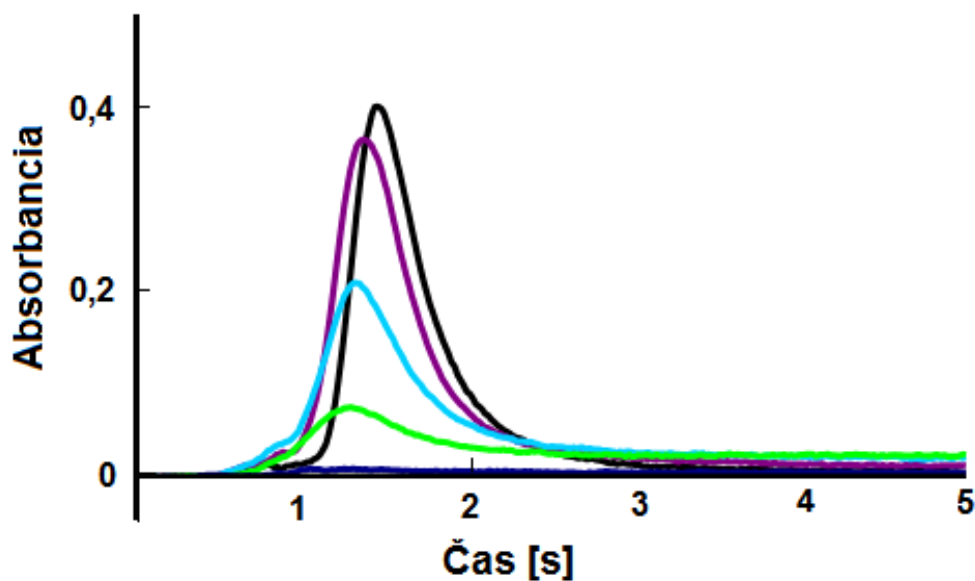
obrázok 31: Vplyv rôznych množstiev arzénu na signál zachyteného selénu pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu (4 ng Se) a interferentu (● 0 µg As, ● 0,03 µg As, ● 1 µg As, ● 30 µg As). Teplota kolekcie 900 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 µg Ir.



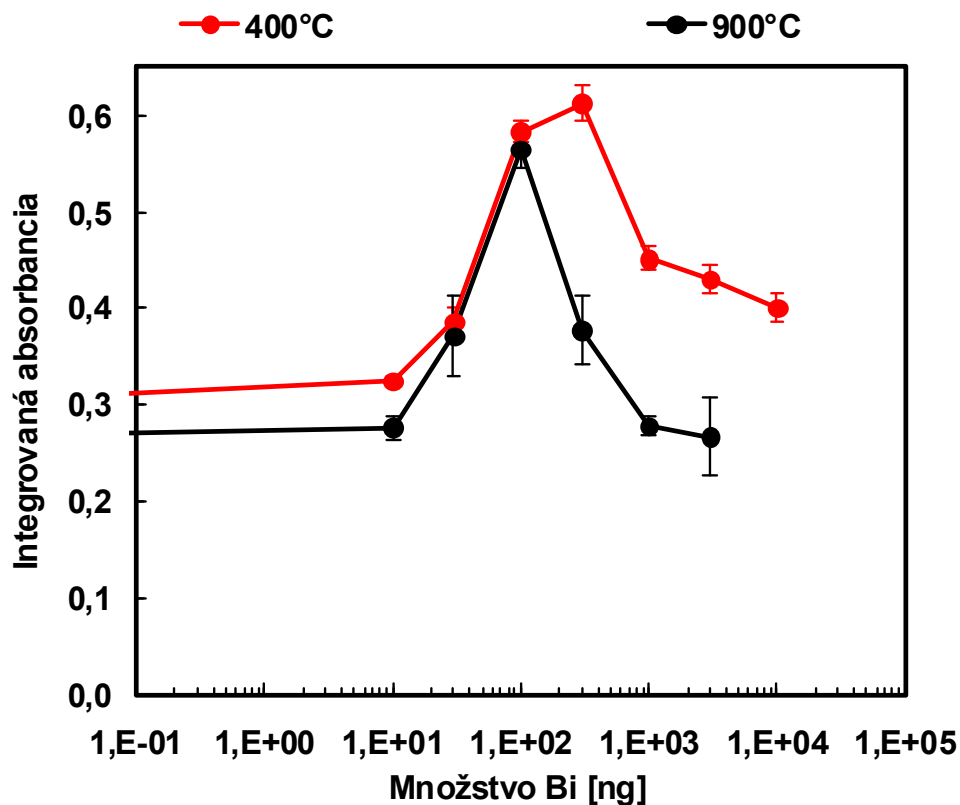
obrázok 32: Vplyv rôznych množstiev antimónu na kolekciu selénu pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu a interferentu.



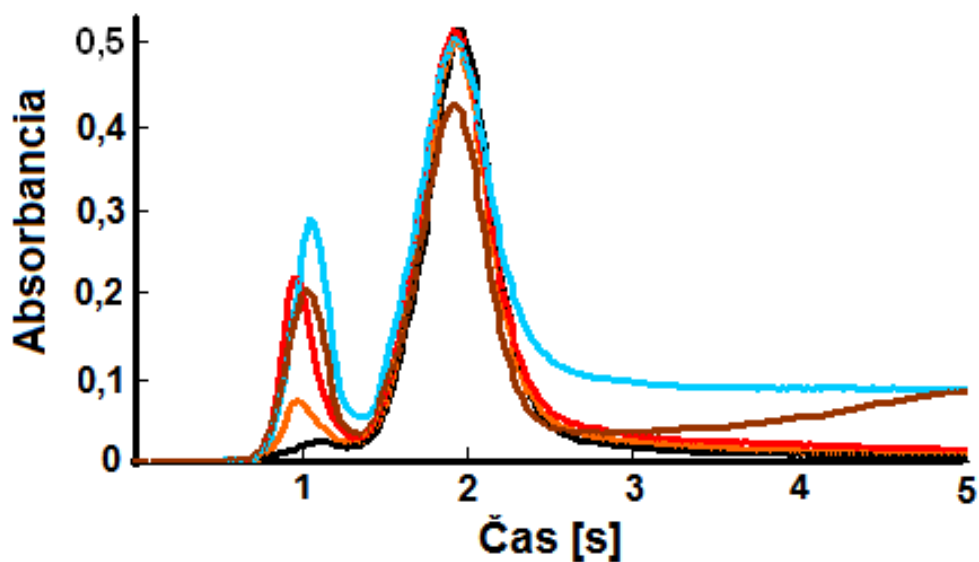
obrázok 33: Vplyv rôznych množstiev antimónu na signál zachyteného selénu pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu (4 ng Se) a interferentu (● 0 μg Sb, ● 0,1 μg Sb, ● 0,3 μg Sb, ● 1 μg Sb, ● 30 μg Sb). Teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 μg Ir.



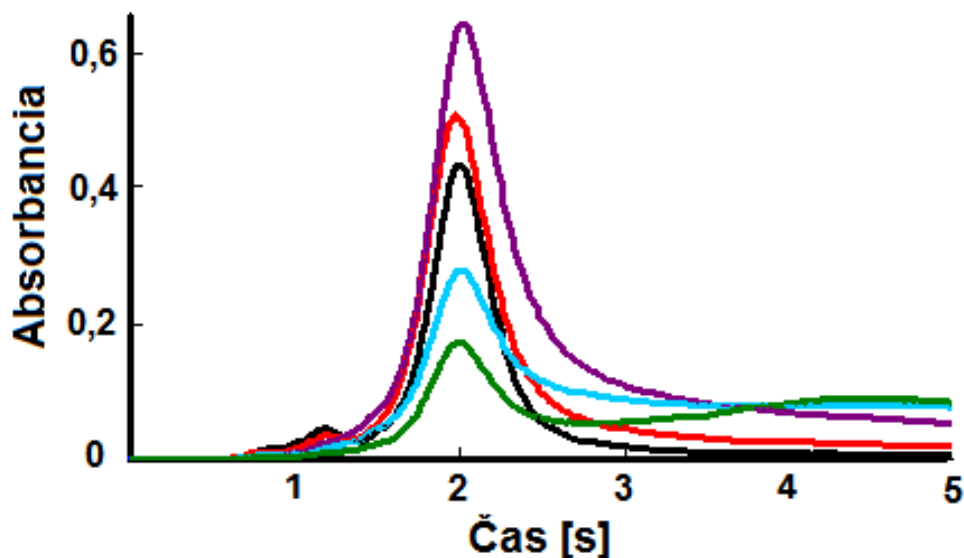
obrázok 34: Vplyv rôznych množstiev antimónu na signál zachyteného selénu pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu (4 ng Se) a interferentu (● 0 μg Sb, ● 0,1 μg Sb, ● 0,3 μg Sb, ● 1 μg Sb, ● 3 μg Sb). Teplota kolekcie 900 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 μg Ir.



obrázok 35: Vplyv rôznych množstiev bizmutu na kolekciu selénu pri súčasnom generovaní a kolekcií hydridov analytu a interferentu.



obrázok 36: Vplyv rôznych množstiev bizmutu na signál zachyteného selénu pri súčasnom generovaní a kolekcií hydridov analytu (4 ng Se) a interferentu (● 0 µg Bi, ● 0,01 µg Bi, ● 0,03 µg Bi, ● 0,3 µg Bi, ● 10 µg Bi). Teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 µg Ir.



obrázok 37: Vplyv rôznych množstiev bizmutu na signál zachyteného selénu pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu (4 ng Se) a interferentu (● 0 μg Bi, ● 0,03 μg Bi, ● 0,1 μg Bi, ● 0,3 μg Bi, ● 3 μg Bi). Teplota kolekcie 900 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 μg Ir.

6.1.4.4. Sledovanie vplyvu interferentu na atomizáciu analytu

Sledovanie vplyvu interferentu na atomizáciu analytu malo overiť, či zmena atomizačnej teploty môže ovplyvniť signál selénu v prítomnosti súčasne zachyteného interferentu. Rozsah použitých atomizačných teplôt pre testovanie (2000-2300 °C) bol obmedzený na dolnej hranici akceptovateľnou šírkou (dobou trvania) prechodového signálu a na hornej hranici životnosťou permanentnej modifikácie povrchu platformy irídiom (200 μg). Testy boli prevedené pri súčasnom generovaní hydridov z 4 ng Se a 1 μg As a ich zachytávaní pri 400 °C, kedy sa výrazne prejavuje interferencia štiepením signálov. Výsledky merania ukázali, že sa v skúmanom rozsahu atomizačných teplôt integrovaná absorbancia a proporcie signálu nemenia, a teda že signály získané pri zvolenej teplote atomizácie je možné vzájomne porovnávať bez nutnosti prevádzkať korekciu na podmienky atomizácie. Vplyv súčasne zachyteného interferentu na atomizáciu analytu je tak zanedbateľný.

6.1.4.5. Sledovanie vplyvu postupnosti vnášania hydridov analytu a interferentu pri zachytávaní v grafitovej trubici

Experimenty s rôznymi spôsobmi vnášania hydridov analytu a interferentu mali objasniť, aké procesy prebiehajú pri zachytávaní, ako môže interferent ovplyvňovať zachytávanie selénu, či interferent ovplyvňuje kolekčnú kapacitu modifikovanej platformy irídiom atď.

6.1.4.5.1. Vplyv teploty

Teplota môže značnou mierou ovplyvňovať chovanie hydridov v priestore atomizátora a pôsobiť tak na procesy zachytávania analytu na modifikovanom povrchu platformy. Chovanie analytu sa v prítomnosti interferentu môže líšiť nie len pri rozličných teplotách kolekcie analytu, ale i vplyvom rôznej postupnosti vnášania hydridov analytu a interferentu do priestoru atomizátora.

Základom experimentu bolo vnášanie hydridu generovaného z 4 ng selénu do atomizátora v prítomnosti hydridu generovaného z 1 µg arzenu v úlohe interferentu pri teplotách kolekcie 300 °C až 900 °C. Selén a arzén boli zachytávané súčasne alebo v sekvenciách analyt/interferent (A/I) a interferent/analyt (I/A) na modifikovanom povrchu (200 µg Ir).

Graf na obrázku 38 porovnáva závislosti získané rôznym poradím vnášania hydridov analytu a interferentu. Z priebehu závislostí je zrejmé, že so zvyšujúcou sa teplotou atomizátora v priebehu zachytávania klesá v prítomnosti daného množstva interferentu množstvo zachyteného selénu. Pre súčasné generovanie a kolekciu hydridov selénu a arzenu a pre poradie analyt/interferent pozorujeme podobné signály (obrázok 39, 40). Odozvou postupného generovania a zachytávania v poradí interferent/analyt sú hlavne pri teplotách vyšších ako 600 °C signály s väčšími hodnotami integrovaných absorbancií (obrázok 38 a 41).

Porovnanie tvaru signálov selénu bez interferentu a s interferentom (súčasná kolekcia a kolekcia interferent/analyt) pre rôzne množstvá modifikátora a teploty 400 °C, 600 °C a 900 °C je taktiež ukázané na obrázku 22.

Je evidentné, že modifikátor na povrchu platformy atomizátora vytvára určitý počet aktívnych miest pre zachytávanie hydridov analytu a interferentu. Pri súčasnej kolekci analytu a interferentu je v priestore atomizátora veľké množstvo častíc, ktoré by mohli obsadiť tieto aktívne miesta na povrchu platformy. Množstvo interferentu prevyšuje množstvo analytu o tri poriadky. S najväčšou pravdepodobnosťou teda obsadzujú aktívne miesta častice interferentu. Nezachytený analyt spolu s interferentom ostáva v priestore atomizátora v plynnej fáze a účinkom vysokých teplôt uniká z atomizátora. Tieto straty sú zaznamenané v podobe zníženia signálu. Schématické znázornenie zachytených špecií na povrchu modifikovanej platformy ukazuje obrázok 42, ktorý zobrazuje rôzne možnosti väzby analytu a interferentu.

Z disociačných (väzbových) energií [97] vyplýva, že je analyt prichytený na modifikátor pevnejšou väzbou, a že sa behom atomizačného kroku uvoľňuje neskôr než analyt viazaný slabšími silami, t.j. v polyatomických špeciách alebo na interferent, alebo dokonca na samotný grafitový skelet. Preto sa interferencie prejavujú štiepením signálov na dve časti, pričom prvá časť pripomína chovanie selénu na nemodifikovanom povrchu (viď kap. 6.1.1.).

Pri generovaní hydridov a ich zachytávaní pri teplotách nad 600 °C je pravdepodobne naštartovaná [98] reakcia chemicky generovaného vodíka (rozklad NaBH₄) so stopami kyslíka rozpusteného vzduchu v reagujúcich roztokoch. Týmto spôsobom generované

radikály vodíka vedú k rozkladu hydridov a k vzniku zachytiteľných špecií analytu a interferentu. Ak sú oba hydridy generované a vnášané do atomizátora súčasne, súťažia spoločne o voľné radikály v plynnej fáze. Monoatomické a polyatomické špecie sú napokon proporcionálne zachytávané aktívnym povrchom platformy.

V prípade postupného generovania a zachytávania hydridov hrá určitú rolu i revolatilizácia zachyteného analytu alebo interferentu. V poradí generovania a zachytávania interferent/analyt tak logicky získavame vyššie signály než pre opačný prípad generovania a zachytávania (analyt/interferent), pretože v prvom prípade má hydrid analytu k dispozícii viac voľných radikálov než v ostatných prípadoch.

Pre prípad kolekcie selénu a arzénu v poradí analyt/interferent pri vyšších teplotách kolekcie nad 600 °C je možné pripisovať straty analytu čiastočnej revolatilizácii už zachyteného analytu z tuhej fázy a zachytávaniu interferentu, t.j. výmene analytu za interferent, resp. interakcii analytu s interferentom.

Pri teplotách zachytávania nižších ako 600 °C prebieha zachytávanie pravdepodobne katalytickými procesmi, pretože reakcia vodíka s kyslíkom neprebíha významnou rýchlosťou za týchto teplôt. Vzácny kov, modifikátor, v spojení s grafitom môže mať tak úlohu katalyzátora v zachytanom kroku kolekcie.

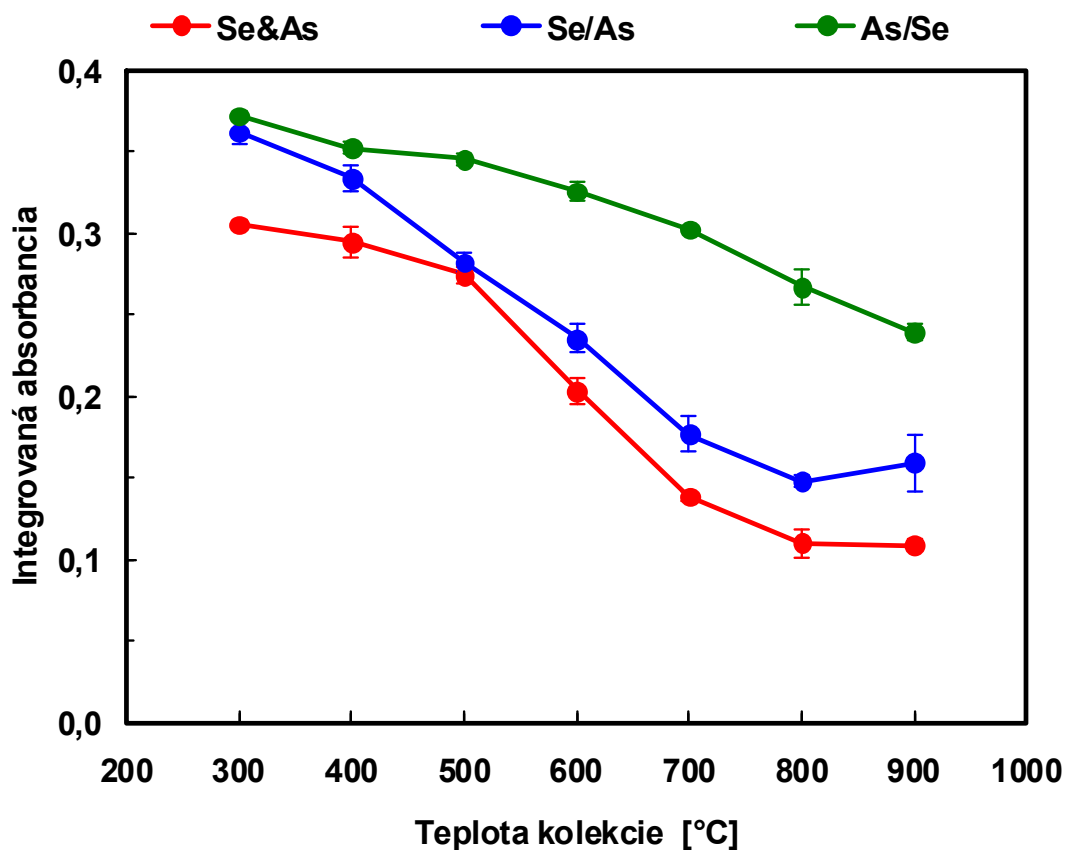
6.1.4.5.2. Vplyv množstva interferentu

V rámci štúdie bol skúmaný i vplyv rôznych množstiev interferentu (arzénu) pri zachytávaní selénu 4 ng na modifikovanom povrchu atomizátora pre všetky tri možnosti vnášania analytu a interferentu do atomizátora. Teploty kolekcie zvolené pre tento experiment boli 400 °C a 900 °C. Množstvá použitého arzénu pre generovanie hydridu boli v rozsahu 0 – 100 µg.

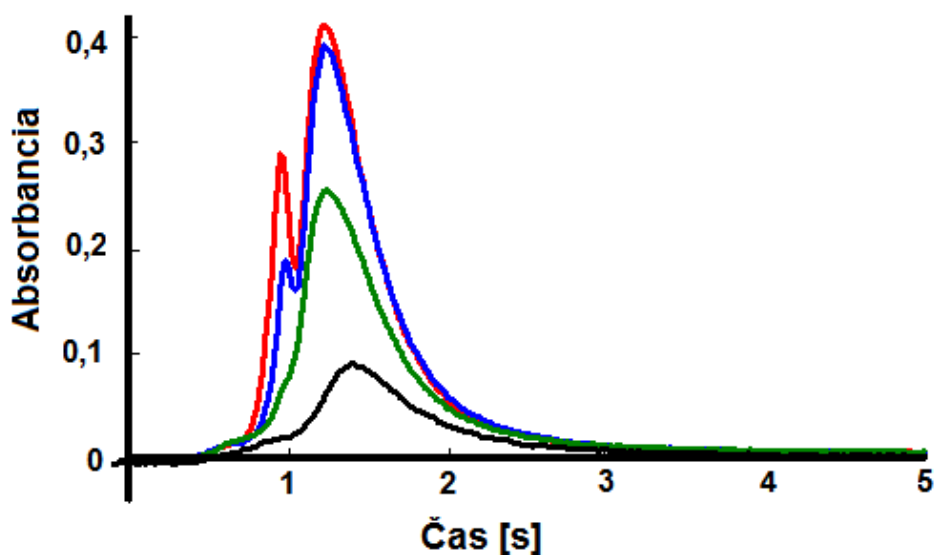
Obrázok 43 znázorňuje prípad súčasného generovania a kolekcie analytu a interferentu na modifikovanom povrchu platformy. Pri teplote 400 °C sa interferencia arzénu prejavuje v podobe rozštiepených signálov. Deformáciu signálu spôsobuje už 0,03 µg arzénu (obrázok 44). Pri teplote kolekcie 900 °C dochádza za prítomnosti arzénu k zníženiu signálu (obrázok 43 a 45), pričom 0,3 µg arzénu spôsobuje viditeľnú interferenciu.

Výsledok postupného generovania a kolekcie analytu a interferentu na modifikovanom povrchu platformy v poradí analyt/interferent ilustruje obrázok 46. Rozštiepenie a posun signálov k nižším časovým hodnotám sú prejavom vplyvu arzénu na zachytávanie selénu pri teplote 400 °C. Prvú výraznejšiu interferenciu pri kolekcii selénu spôsobuje 0,1 µg arzénu (obrázok 47). Pri teplote kolekcie 900 °C dochádza za prítomnosti arzénu k zníženiu signálu. Interferencia v tomto prípade je pozorovaná pri experimente s množstvom arzénu 0,3 µg (obrázok 46 a 48).

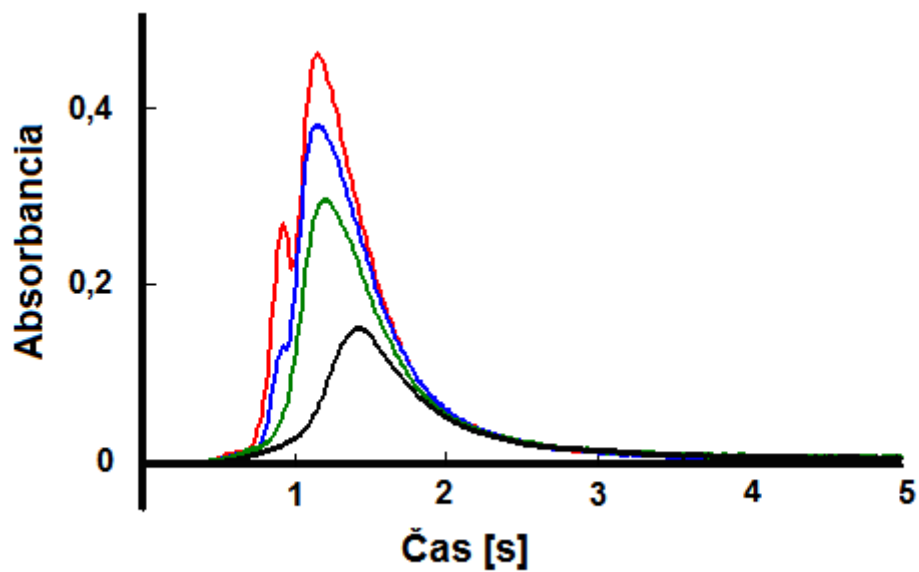
Prípad postupného generovania a kolekcie analytu a interferentu na modifikovanom povrchu platformy v poradí interferent/analyt zobrazuje obrázok 49. Interferencia arzénu pri zachytávaní selénu pri teplote 400 °C sa podobne ako i v predošlých prípadoch prejavuje rozštiepením a posunom signálov. Očividný vplyv arzénu bol pozorovaný pri 0,1 µg arzénu (obrázok 50). Výsledkom pôsobenia arzénu pri zachytávaní selénu pri teplote kolekcie 900 °C je taktiež zníženie signálov. Viditeľnú interferenciu v tomto prípade spôsobujú až 3 µg arzénu (obrázok 49 a 51). Interferencia arzénu sa neprejavuje tak intenzívne ako v prvých dvoch prípadoch generovania a zachytávania hydridov analytu a interferentu.



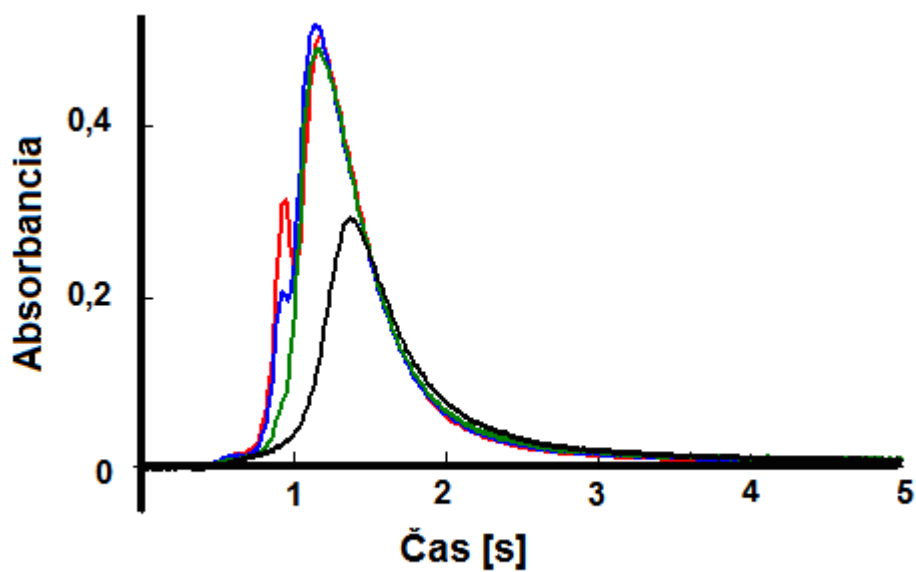
obrázok 38: Vplyv spôsobu vnášania hydridov analytu a interferentu.
 Vplyv arzénu (1 μg As) na kolekciu hydridu selénu (4 ng Se) v závislosti na teplote.
 Se&As– súčasné generovanie z oboch kanálov
 Se/As - postupné generovanie z analytického a interferenčného kanálu
 As/Se - postupné generovanie z interferenčného a analytického kanálu



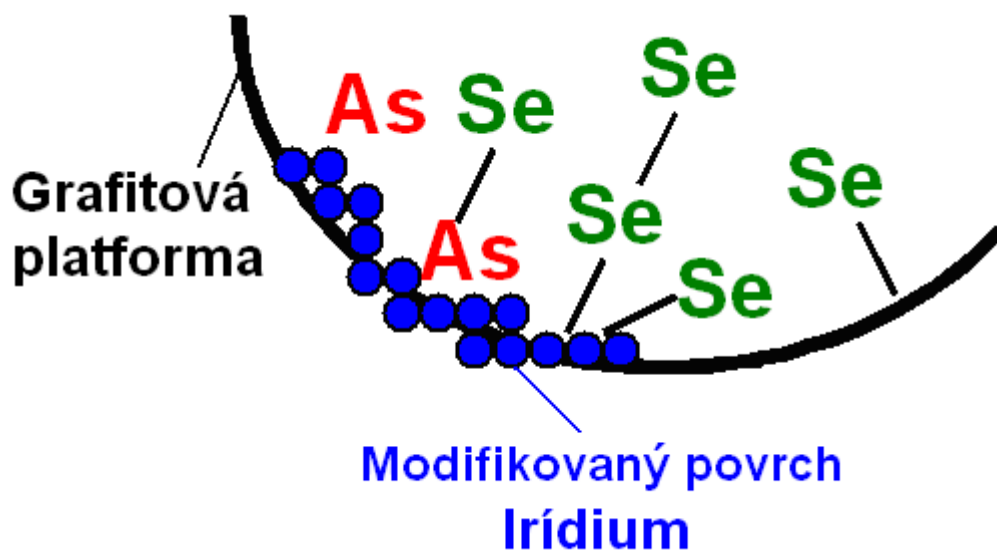
obrázok 39: Vplyv arzénu na signál selénu pri rôznych teplotách (● 900 °C, ● 600 °C, ● 500 °C, ● 400 °C) pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu (4 ng Se) a interferentu (1 μg As)



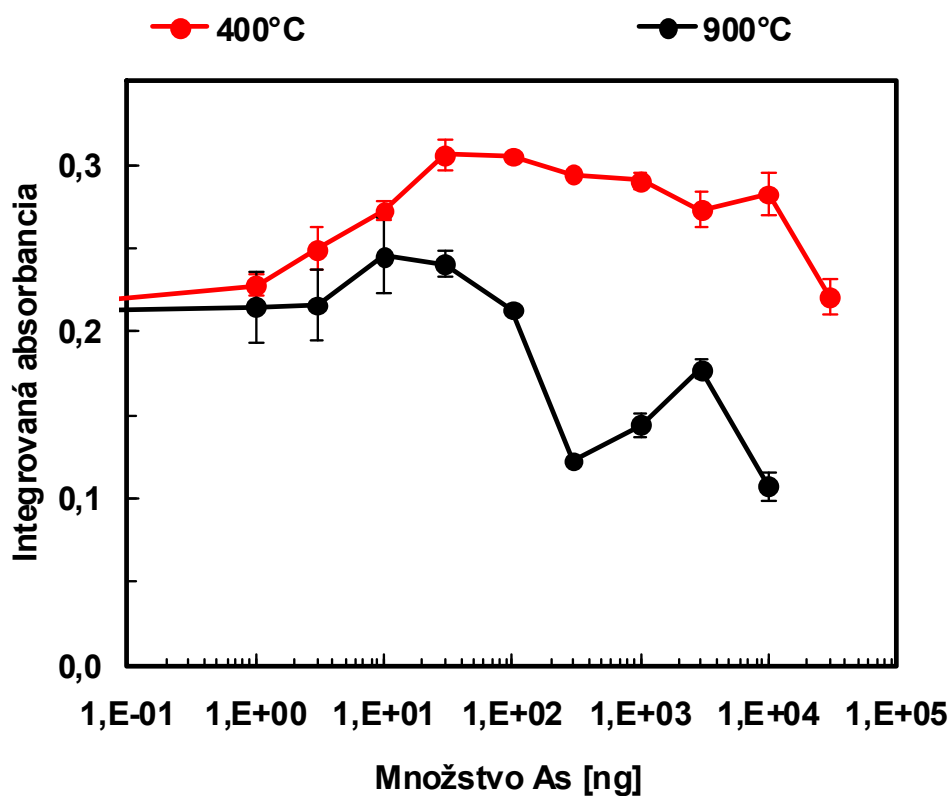
obrázok 40: Vplyv arzénu na signál selénu pri rôznych teplotách (● 900 °C, ● 600 °C, ● 500 °C, ● 400 °C) pri postupnom generovaní a kolekcii hydridov v poradí analyt (4 ng Se) / interferent (1 µg As)



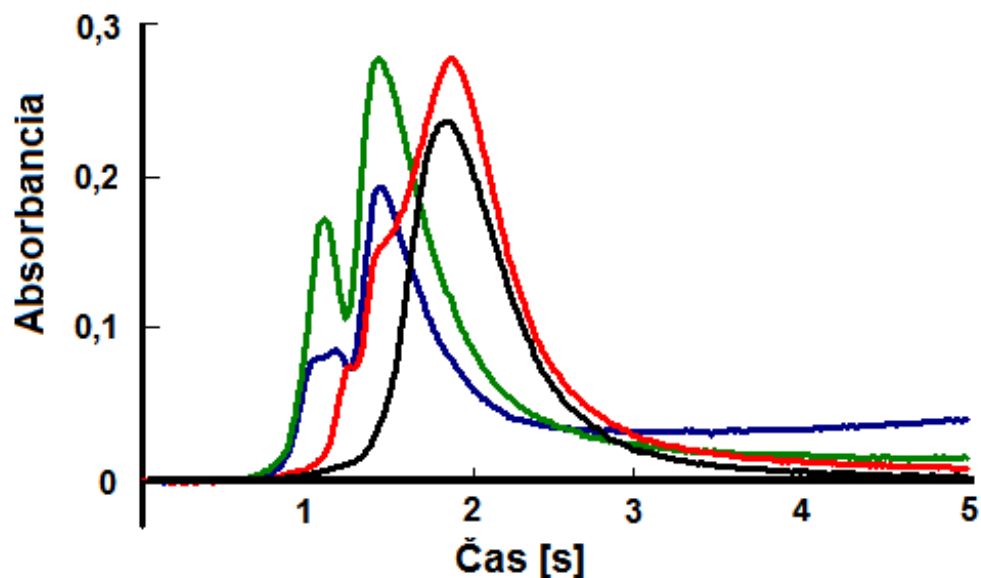
obrázok 41: Vplyv arzénu na signál selénu pri rôznych teplotách (● 900 °C, ● 600 °C, ● 500 °C, ● 400 °C) pri postupnom generovaní a kolekcii hydridov v poradí interferent (1 µg As) / analyt (4 ng Se).



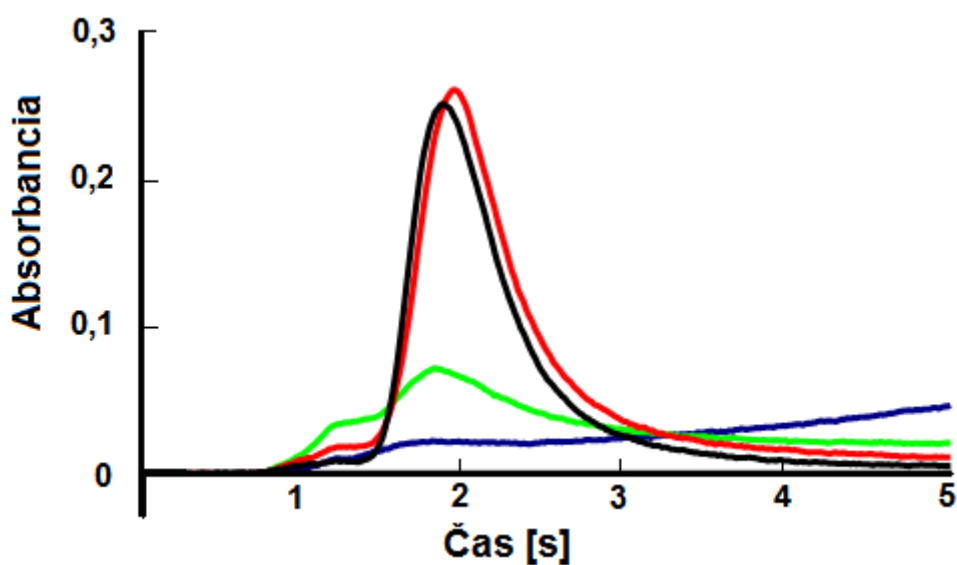
obrázok 42: Schematické zobrazenie zachytených špecií analytu a interferentu na povrchu platformy.



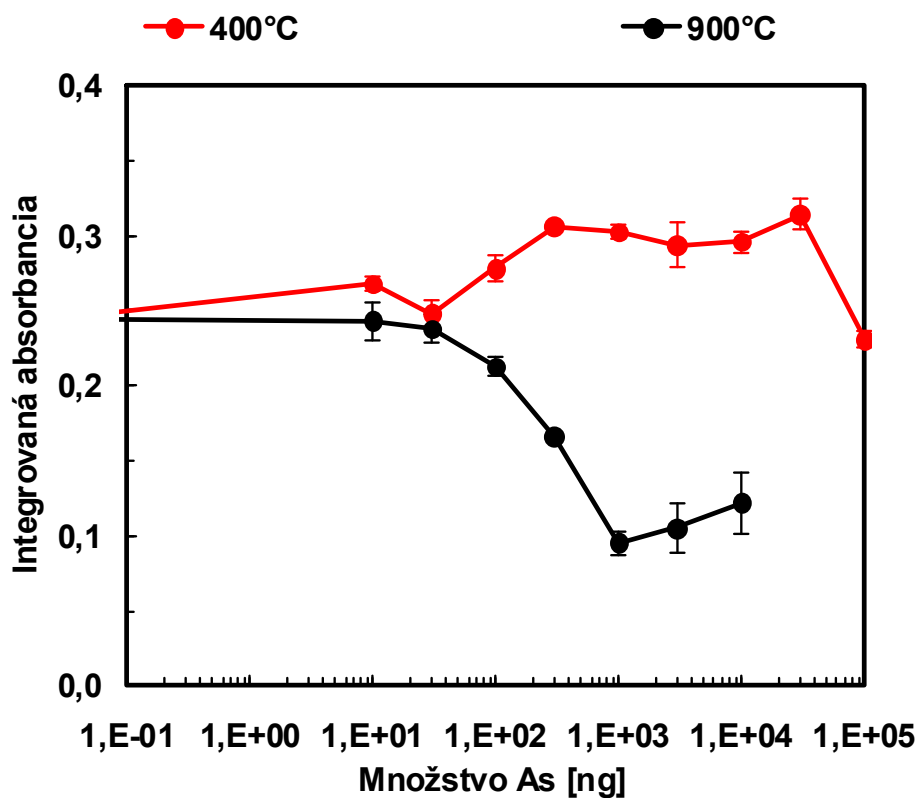
obrázok 43: Vplyv rôznych množstiev arzenu na kolekciu selénu pri súčasnom generovaní a kolekcií hydridov analytu a interferentu.



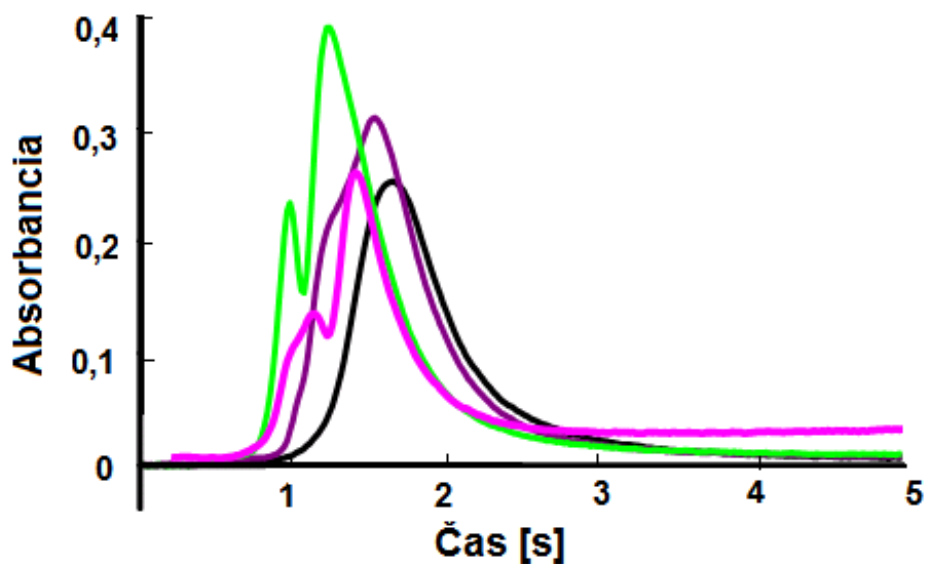
obrázok 44: Vplyv rôznych množstiev arzénu na signál selénu pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu (4 ng Se) a interferentu (● 0 μg As, ● 0,03 μg As, ● 3 μg As, ● 30 μg As). Teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 μg Ir.



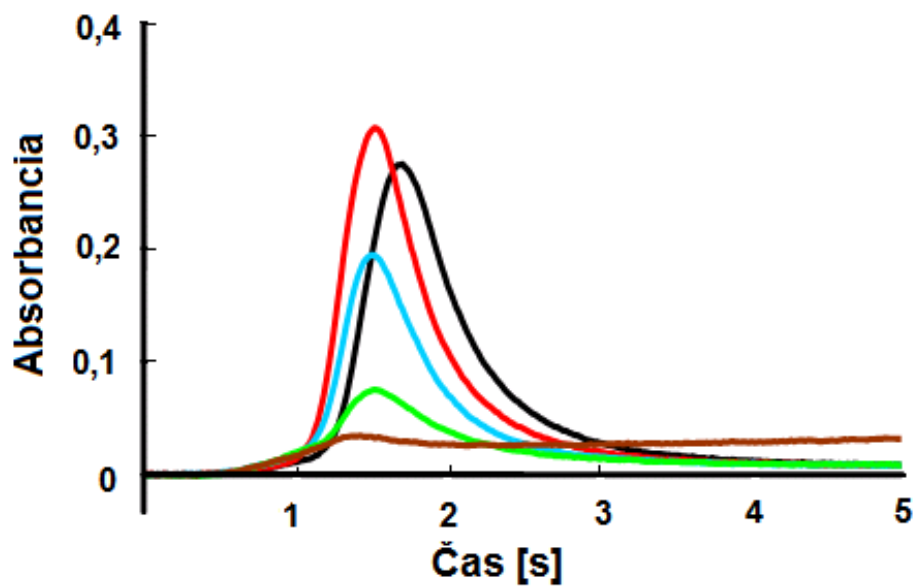
obrázok 45: Vplyv rôznych množstiev arzénu na signál selénu pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu (4 ng Se) a interferentu (● 0 μg As, ● 0,03 μg As, ● 1 μg As, ● 30 μg As). Teplota kolekcie 900 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 μg Ir.



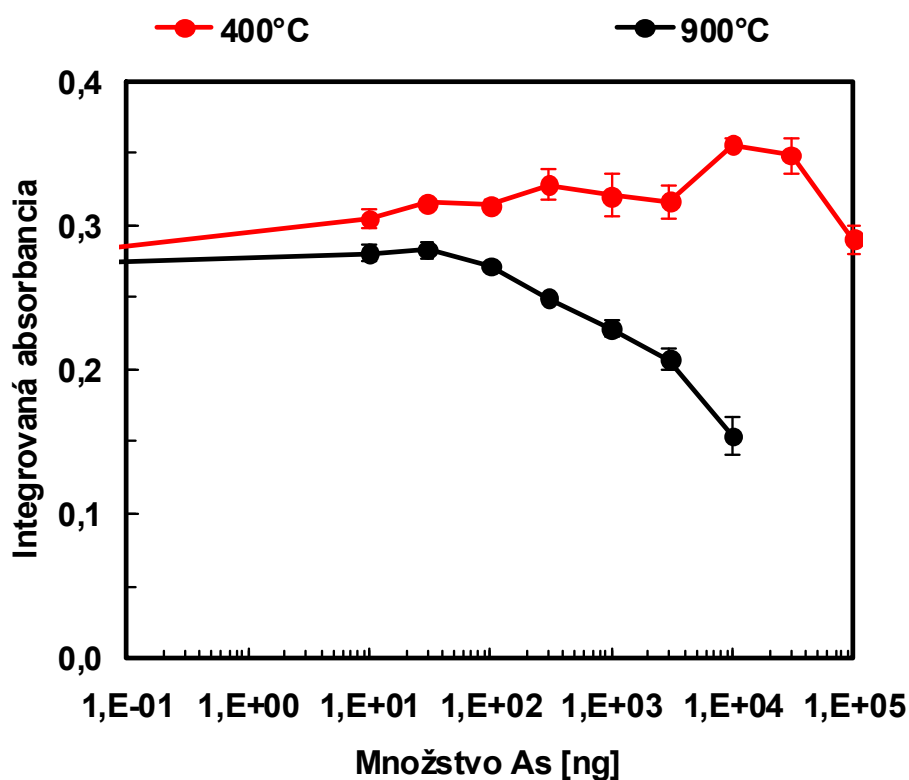
obrázok 46: Vplyv rôznych množstiev arzénu na kolekciu selénu pri postupnom generovaní a kolekcii v poradí analyt / interferent.



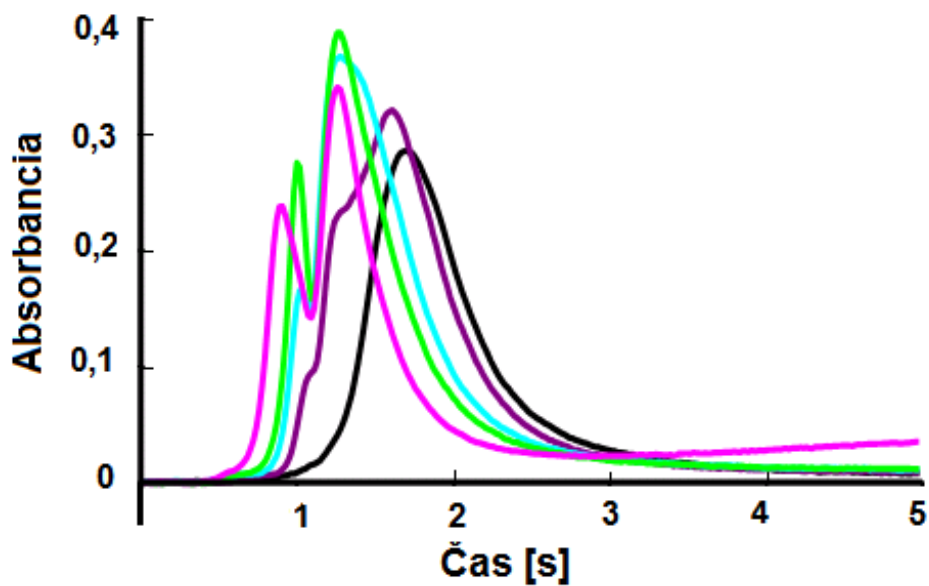
obrázok 47: Vplyv rôznych množstiev arzénu na signál selénu pri postupnom generovaní a kolekcii v poradí analyt (4 ng Se) / interferent (● 0 µg As, ● 0,1 µg As, ● 1 µg As, ● 100 µg As). Teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 µg Ir.



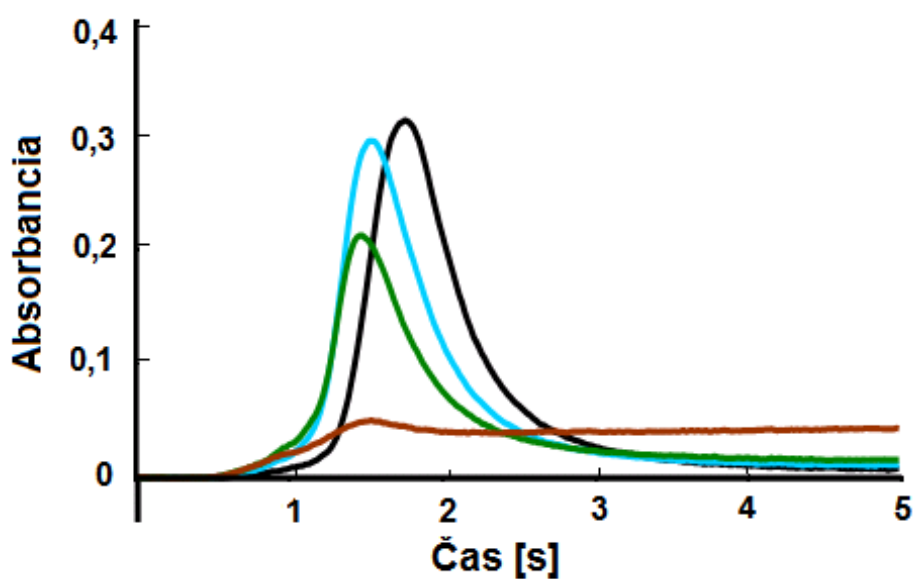
obrázok 48: Vplyv rôznych množstiev arzenu na signál selénu pri postupnom generovaní a kolekcii v poradí analyt (4 ng Se) / interferent (● 0 µg As, ● 0,03 µg As, ● 0,3 µg As, ● 1 µg As, ● 10 µg As). Teplota kolekcie 900 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 µg Ir.



obrázok 49: Vplyv rôznych množstiev arzenu na kolekciu selénu pri postupnom generovaní a kolekcii v poradí interferent / analyt.



obrázok 50: Vplyv rôznych množstiev arzénu na signál selénu pri postupnom generovaní a kolekcii v poradí interferent (● 0 μg As, ● 0,1 μg As, ● 0,3 μg As, ● 1 μg As, ● 100 μg As) / analyt (4 ng Se). Teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 μg Ir.



obrázok 51: Vplyv rôznych množstiev arzénu na signál selénu pri postupnom generovaní a kolekcii v poradí interferent (● 0 μg As, ● 0,3 μg As, ● 3 μg As, ● 10 μg As) / analyt (4 ng Se). Teplota kolekcie 900 °C, vlnová dĺžka 196,0 nm, modifikátor 200 μg Ir.

6.1.4.6. Termodynamické výpočty rovnovážneho zloženia pre modelové sústavy analyt-interferent a posúdenie možných interferencií

Termodynamické výpočty boli spracované za účelom posúdenia možných vzájomných interferencií v plynnej fáze. K výpočtom bol používaný program Chemeq, vyvinutý pracovníkmi Ústavu inžénierstva pevných látok Fakulty chemické technológie Vysoké školy chemicko-technologické v Prahe. Program je určený pre výpočet rovnovážneho zloženia mnohozložkového a mnohofázového uzavretého systému za konštantnej teploty a tlaku, pričom je predpokladané ideálne chovanie všetkých fáz. Výpočty sú založené na hľadaní absolútneho minima celkovej Gibbsovej energie reakčného systému. Za rovnakých podmienok (látkové množstvá zlúčenín) je rovnovážne zloženie zmesi nezávislé na tom, v akej forme je analyt na začiatku (hydrid alebo oxid).

Plynnými špeciami zastúpenými v systéme výpočtov za zvolených podmienok boli: O_2 , O , H_2 , H , Ar , N_2 , H_2O , $Se_{n=1 \text{ až } 8}$, SeO , SeO_2 , SeH , $As_{n=1 \text{ až } 4}$, AsH_3 , AsH_2 , AsH , AsO , As_4O_6 , $Bi_{n=1 \text{ až } 4}$, BiH_3 , BiO , Bi_2O , Bi_2O_3 , Bi_3O_4 , Bi_4O_6 , $Sb_{n=1 \text{ až } 4}$, SbH_3 , SbO , Sb_4O_6 , a špecie analyt-interferent $AsSe$, $BiSe$, $SbSe$, pre ktoré boli v dobe výpočtov v literatúre dostupné termodynamické dáta.

Počiatkové množstvá základných súčastí plynnej fázy boli: $3,1 \cdot 10^{-3}$ mol Ar (celkový prietok 70 ml/min), $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol H_2 (vodík chemicky generovaný rozkladom $NaBH_4$ s prietokom 24 ml/min) a $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol O_2 , čo charakterizuje stopové množstvo kyslíka (s prietokom 0,03 ml/min⁻¹) prítomného (rozpusteného) v reakčnom roztoku [99].

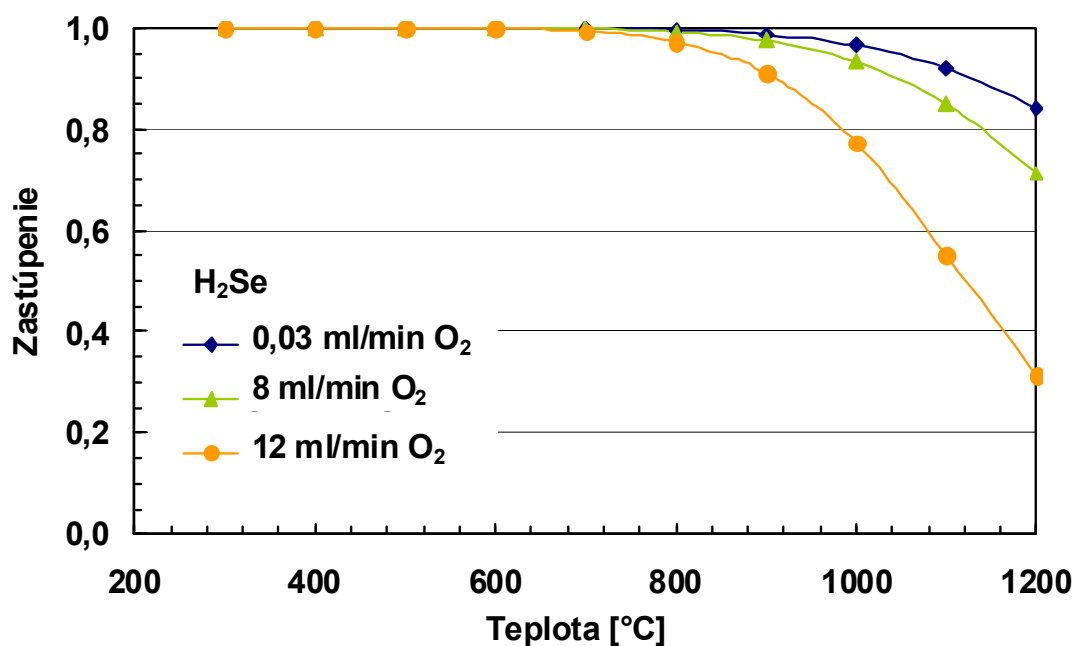
V niektorých výpočtoch bol pridávaný tiež kyslík (simulované vo forme vzduchu do plynnej fázy v separátore) s prietokom: 0, 2, 8, 12, 16 ml/min O_2 , čo pre výpočty zodpovedá množstvám $1,30 \cdot 10^{-6}$, $8,90 \cdot 10^{-5}$, $3,50 \cdot 10^{-4}$, $5,30 \cdot 10^{-4}$ a $7,10 \cdot 10^{-4}$ mol O_2 a 0 , $3,50 \cdot 10^{-4}$, $1,40 \cdot 10^{-3}$, $1,30 \cdot 10^{-3}$ a $2,80 \cdot 10^{-3}$ mol N_2 . Prietok 12 ml/min O_2 reprezentuje stechiometrické množstvo pridávaného kyslíka do plynnej fázy voči generovanému vodíku v oboch kanáloch. Presné hodnoty množstva konkrétnych hydridotvorných prvkov boli: analytu $5,0 \cdot 10^{-11}$ mol Se (4 ng), a interferentov $1,3 \cdot 10^{-8}$ mol As (1 μg), $8,2 \cdot 10^{-9}$ mol Sb (1 μg), $4,8 \cdot 10^{-9}$ mol Bi (1 μg), ak nie je uvedené inak.

Z programu pre termodynamické výpočty boli výsledky exportované do Excelu, kde boli jednoducho spracované do prehľadných grafov distribučných diagramov.

6.1.4.6.1. Vplyv rôznych množstiev O_2 (vzduchu) na zastúpenie špecií selénu v plynnej fáze bez a v prítomnosti interferentu

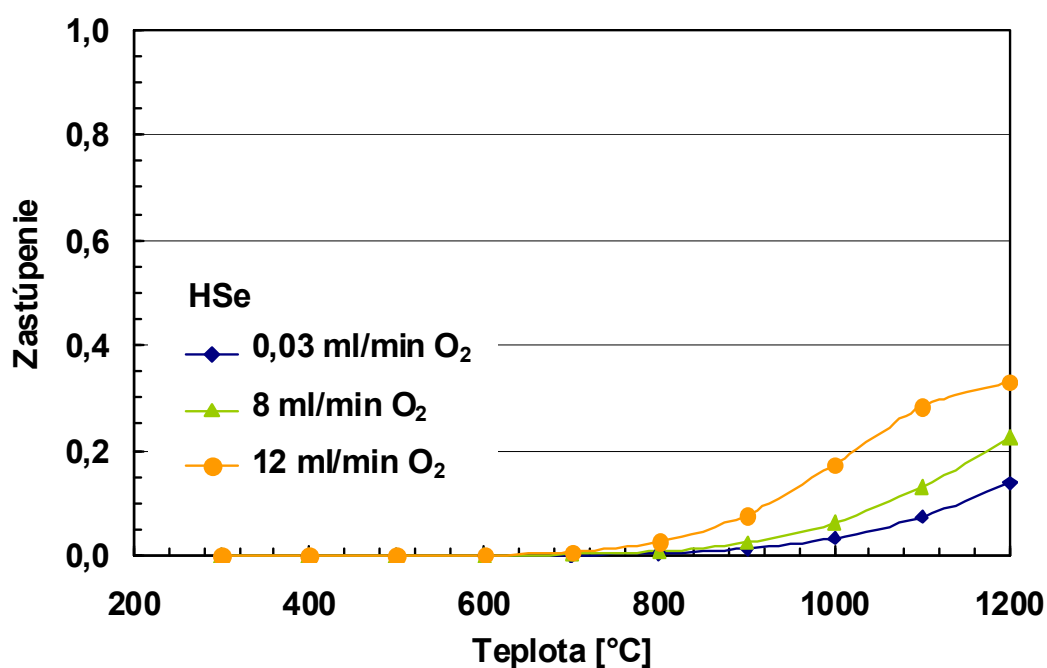
Výpočtom bolo zistené, že najväčšie zastúpenie v plynnej fáze za daných podmienok bez prítomnosti interferentu majú špecie H_2Se , HSe a Se . Jednotlivé obrázky 52, 53, 54 ukazujú ako sa s množstvom kyslíka mení pri rôznych teplotách zloženie plynnej fázy. Distribučné diagramy jasne poukazujú na skutočnosť, že pri teplote 400 °C zloženie plynnej fázy nezávisí na množstve kyslíka. Množstvo kyslíka však viditeľne vplýva na rozloženie špecií selénu v plynnej fáze pri teplotách vyšších ako 800 °C.

Za prítomnosti arzénu a antimónu boli s pomocou programu vypočítané rovnaké distribučné závislosti ako pre prípad bez interferentu. Znamená to teda, že prítomnosť arzénu alebo antimónu by nemala ovplyvňovať distribúciu špecií selénu, a teda zachytávanie selénu. Na základe rozboru tvarov (viď kap. 6.1.4.1.- 6.1.4.5.) signálov je však zrejmé, že k vzájomnému



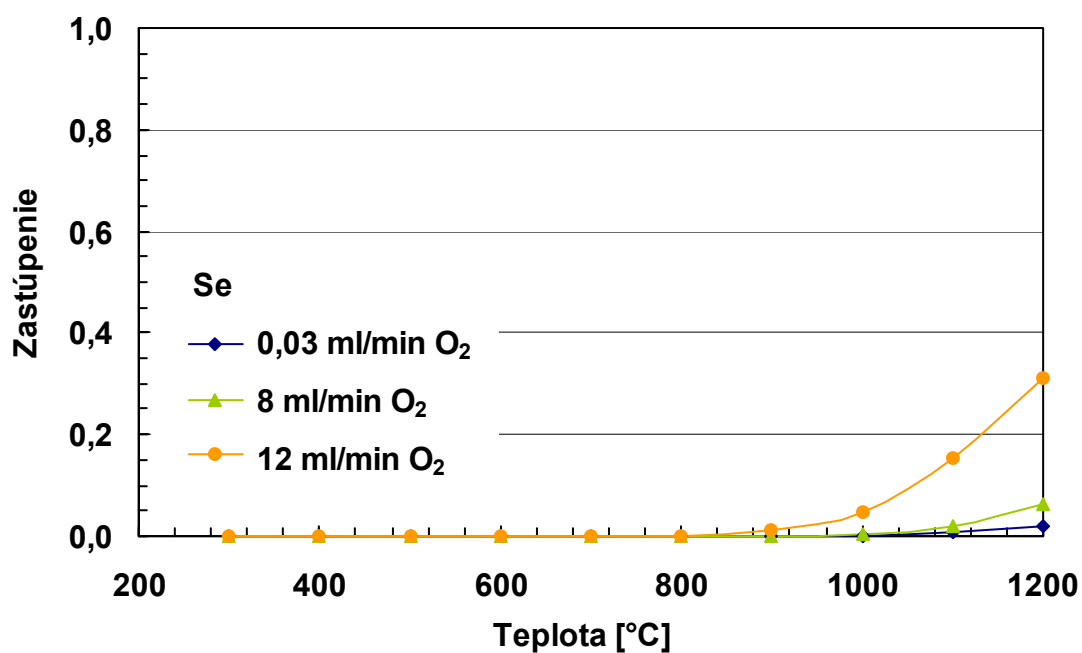
obrázok 52: Vplyv kyslíka na zastúpenie H₂Se v plynnej fáze v závislosti na teplote bez i v prítomnosti 1 µg As (Sb)

(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0 - 12 ml.min⁻¹ O₂)



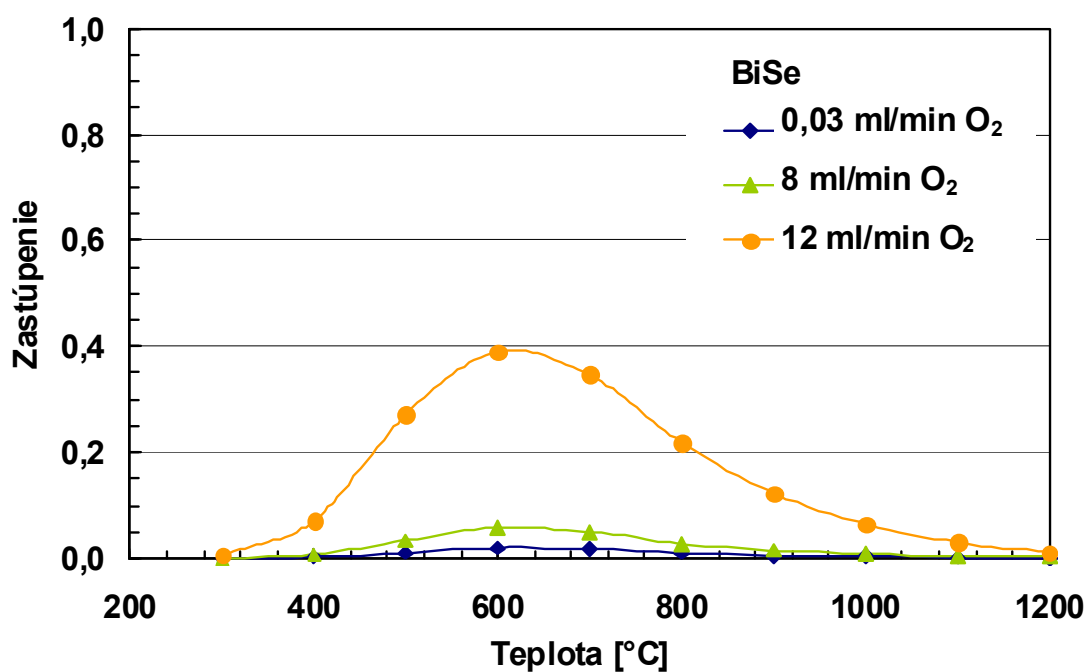
obrázok 53: Vplyv kyslíka na zastúpenie HSe v plynnej fáze v závislosti na teplote bez i v prítomnosti 1 µg As (Sb, Bi)

(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0 - 12 ml.min⁻¹ O₂)



obrázok 54: Vplyv kyslíka na zastúpenie Se v plynnej fáze v závislosti na teplote bez i v prítomnosti 1 μg As (Sb, Bi)

(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0 - 12 ml.min⁻¹ O₂)



obrázok 55: Vplyv kyslíka na zastúpenie BiSe v plynnej fáze v závislosti na teplote v prítomnosti 1 μg Bi

(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0 - 12 ml.min⁻¹ O₂)

ovplyvňovaníu týchto hydridotvorných prvkov dochádza. Interferencia bude teda pravdepodobne súvisieť s tvorbou rozličných špecií interferentu.

Na rozdiel od arzenu a antimónu tvorí bizmut spolu so selénom ešte jednu významnú špeciu BiSe (obrázok 55), ktorej zastúpenie v plynnej fáze je najväčšie pri teplote 600 °C. Výsledkom výpočtov programu Chemeq je i distribučný diagram znázorňujúci zastúpenie špecie H₂Se v plynnej fáze v prítomnosti bizmutu (obrázok 56). Na rozdiel od predošlých prípadov s interferentmi As a Sb by záviselo zastúpenie špecie H₂Se v prítomnosti Bi na množstve kyslíka i pri nízkych teplotách.

6.1.4.6.2. Vplyv rôznych množstiev interferentu na zastúpenie špecií interferentu v plynnej fáze v prítomnosti stopového množstva kyslíka

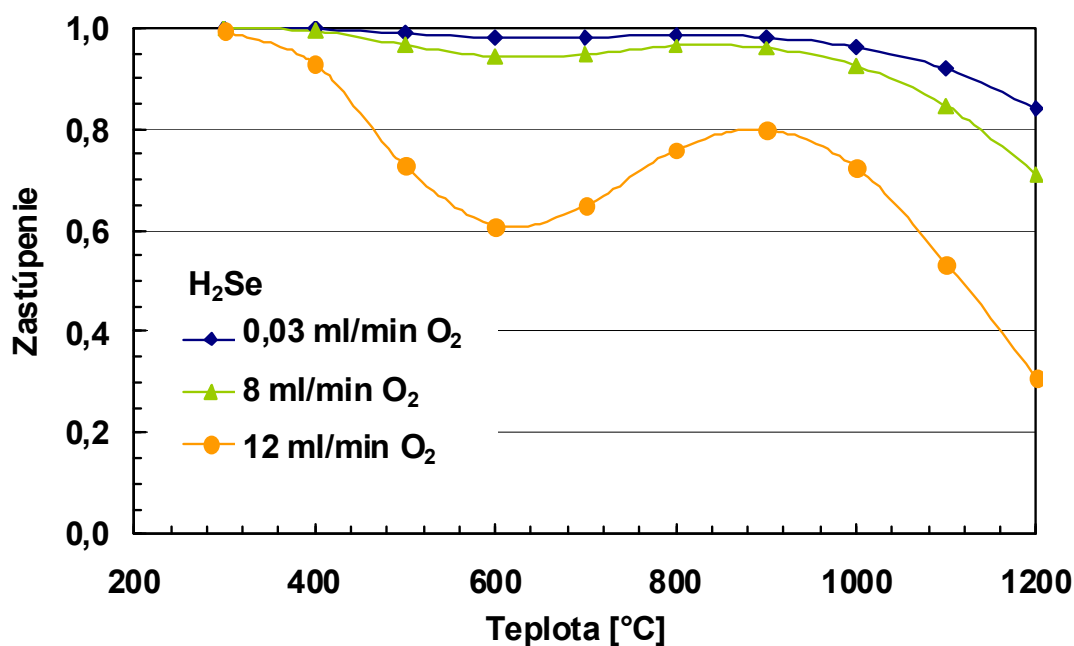
Najväčšie zastúpenie arzenu v plynnej fáze za daných podmienok mali podľa termodynamických výpočtov tri špecie arzenu: As₄, As₂ a AsO.

Molekula As₄ má najväčšie zastúpenie pri teplotách okolo 300 °C (obrázok 57). Zastúpenie špecie As₄ klesá s rastúcou teplotou za prítomnosti stopového množstva kyslíka. Pri teplote nad 800 °C je prítomnosť tejto špecie zanedbateľná.

Naopak zastúpenie špecie AsO v plynnej fáze je za daných podmienok pri teplote 300 °C minimálne a začína stúpať až po zahriatí plynnej fázy na teplotu 600 °C (obrázok 58). Pri nízkych množstvách pridávaného interferentu je zastúpenie špecie AsO vyššie pri nižších teplotách v porovnaní s prípadom, keď sú použité vysoké množstvá interferentu. Napríklad pri teplote 800 °C je približne 40 % As vo forme špecie AsO, ak vstupuje 7,5 ng As. Ak vstupuje približne 1000x väčšie množstvo arzenu pri rovnakom množstve kyslíka je zastúpenie tejto špecie minimálne. Je zrejmé, že molekula AsO sa tvorí za prítomnosti kyslíka. Ak vstupuje 7,5 ng As, tak pri teplote 800 °C postačuje už stopové množstvo kyslíka, aby zreagovalo približne polovičné množstvo arzenu na AsO. Naopak zastúpenie špecie As₄ v plynnej fáze sa znižuje tým skôr, čím je množstvo vstupujúceho arzenu nižšie.

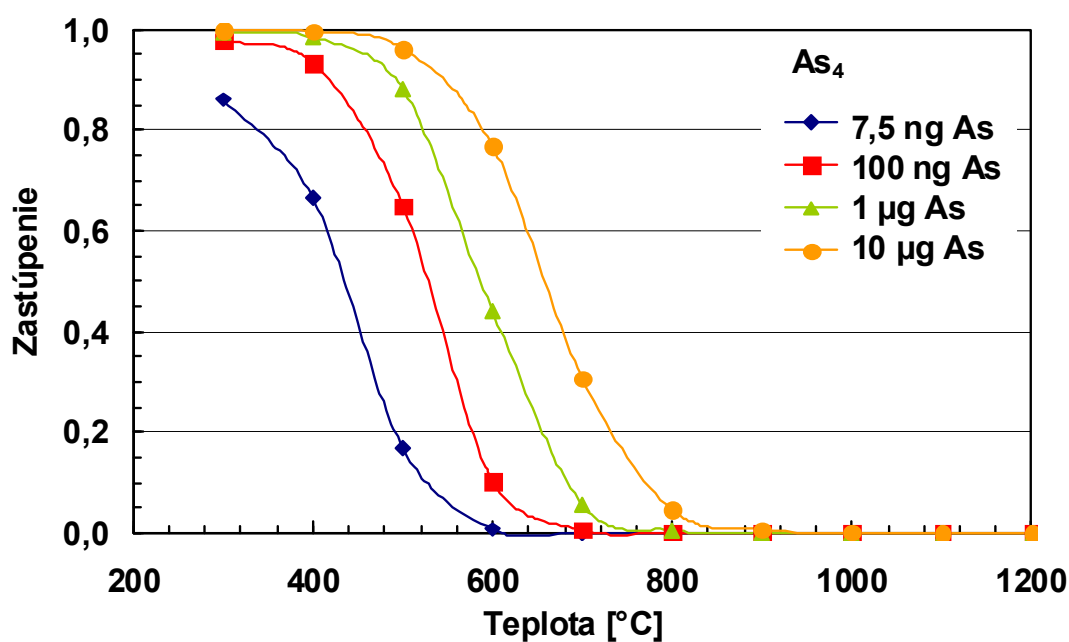
Molekula As₂ začína mať výraznejšie zastúpenie od teplôt 300 až 400 °C (obrázok 59), pričom najväčšie zastúpenie tejto špecie je dosiahnuté pri teplote 600-800 °C v závislosti na množstve vstupujúceho interferentu. Následne dochádza znova k poklesu zastúpenia tejto špecie. V prípade 7,5 ng arzenu klesne zastúpenie molekuly As₂ na minimum pri teplote 1200 °C. V prípade vyšších množstiev arzenu, klesá zastúpenie tejto špecie pozvoľnejšie.

Z výpočtov je evidentné, že vstupujúci arzén sa za daných podmienok v plynnej fáze vyskytuje pri teplote do 400 °C skoro výlučne vo forme As₄. Pri teplote 400 °C začína vznikať špecie As₂, ktorej zastúpenie stúpa na úkor špecie As₄. Maximálne zastúpenie špecie As₂ a minimálne zastúpenie špecie As₄ je zaznamenané pri približne rovnakej teplote. V okamihu minimálneho zastúpenia špecie As₄ je zaznamenaná tvorba špecie AsO, ktorej zastúpenie rastie so zvyšujúcou sa teplotou, a je tým väčšie, čím menej interferentu vstupuje do plynnej fázy.



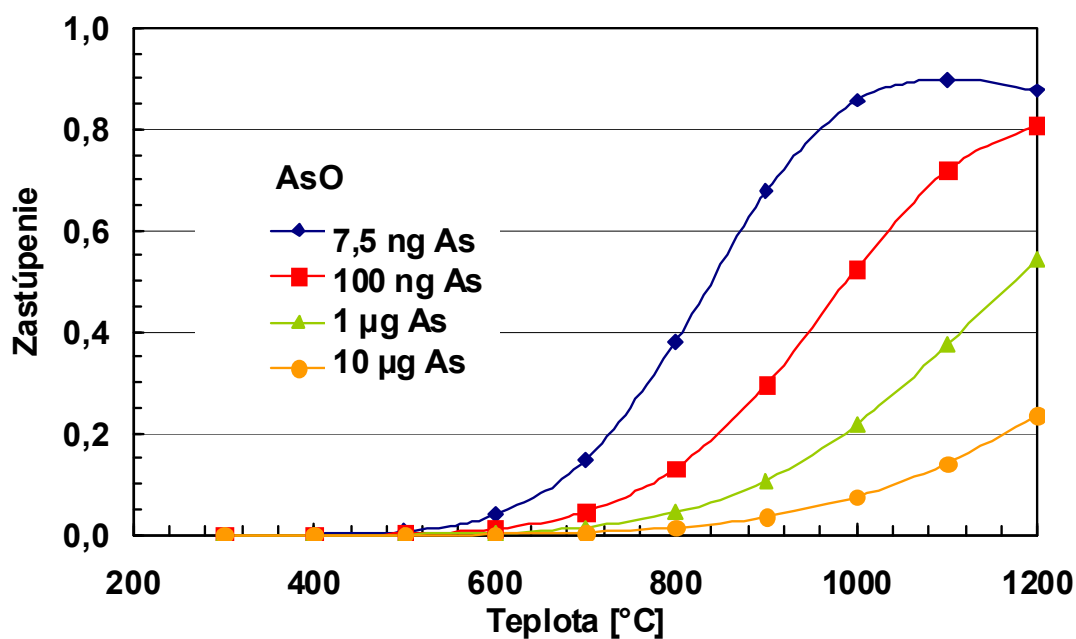
obrázok 56: Vplyv kyslíka na zastúpenie H_2Se v plynnej fáze v závislosti na teplote v prítomnosti 1 μg Bi

(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0 - 12 ml.min⁻¹ O₂)

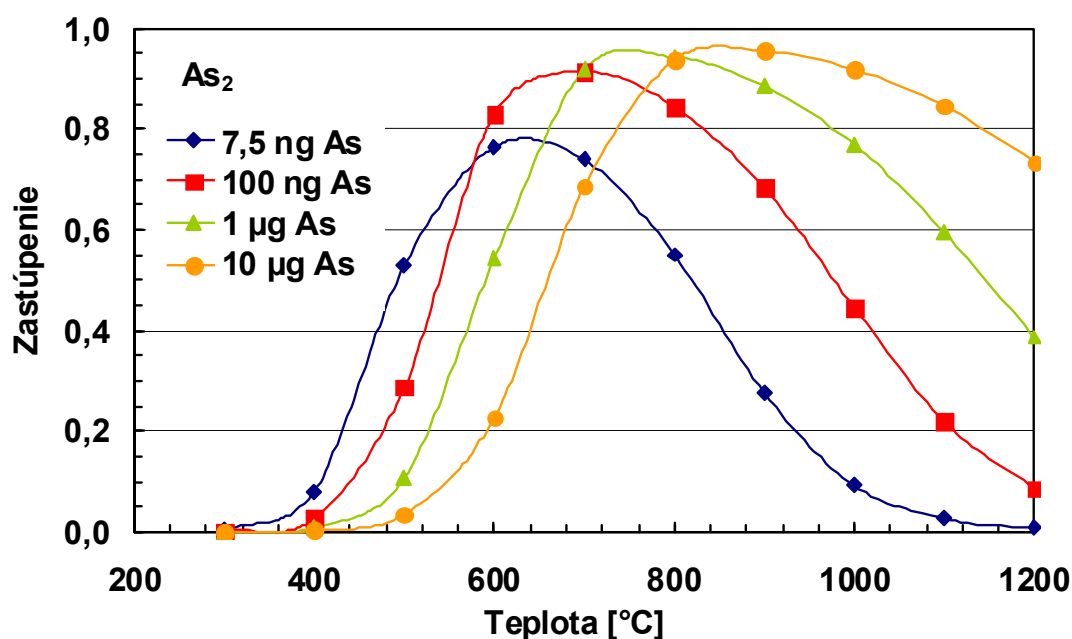


obrázok 57: Vplyv rôznych množstiev arzénu na zastúpenie As_4 v plynnej fáze v závislosti na teplote v prítomnosti stopového množstva kyslíka

(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0,03 ml.min⁻¹ O₂)



obrázok 58: Vplyv rôznych množstiev arzenu na zastúpenie AsO v plynnej fáze v závislosti na teplote v prítomnosti stopového množstva kyslíka
(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0,03 ml.min⁻¹ O₂)



obrázok 59: Vplyv rôznych množstiev arzenu na zastúpenie As₂ v plynnej fáze v závislosti na teplote v prítomnosti stopového množstva kyslíka
(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0,03 ml.min⁻¹ O₂)

Pri zrovnaní termodynamických výpočtov s meraniami vplyvu interferentu na signál analytu je možné konštatovať, že pri súčasnom zachytávaní selénu a arzénu v grafitovej trubici nie je pri teplote 400 °C pozorovaný pokles signálu (obrázok 24), pričom rozštiepenie signálu je zrejme dôsledkom prítomnosti veľkého množstva interferentu vo forme polyatomických špecií a malého počtu aktívnych miest na zachytenie analytu. Štiepenie signálu ukazuje na tvorbu minimálne dvoch typov atomizačných prekursorov, prchavejšej formy a menej prchavej formy stabilizovanej modifikátorom. Pri teplote nad 600 °C pozorujeme pokles signálu, ktorý je pravdepodobne vyvolaný proporcionálnymi stratami nezachyteného analytu v rastúcom množstve interferentu prítomného v plynnej fáze.

Najväčšie zastúpenie antimónu v plynnej fáze za daných podmienok majú na základe termodynamických výpočtov špecie Sb_4 a SbO . Špecie Sb_4 by sa mala vyskytovať pri teplotách plynnej fázy do 600 °C v závislosti od množstva pridávaného interferentu (obrázok 60). Výrazné zastúpenie špecie SbO je zaznamenané v závislosti od množstva antimónu už pri teplote 300-400 °C (obrázok 61). Zastúpenie špecie SbO v plynnej fáze rastie so zvyšujúcou sa teplotou. Pri teplotách nad 600 °C sa antimón vyskytuje v plynnej fáze výlučne ako molekula SbO .

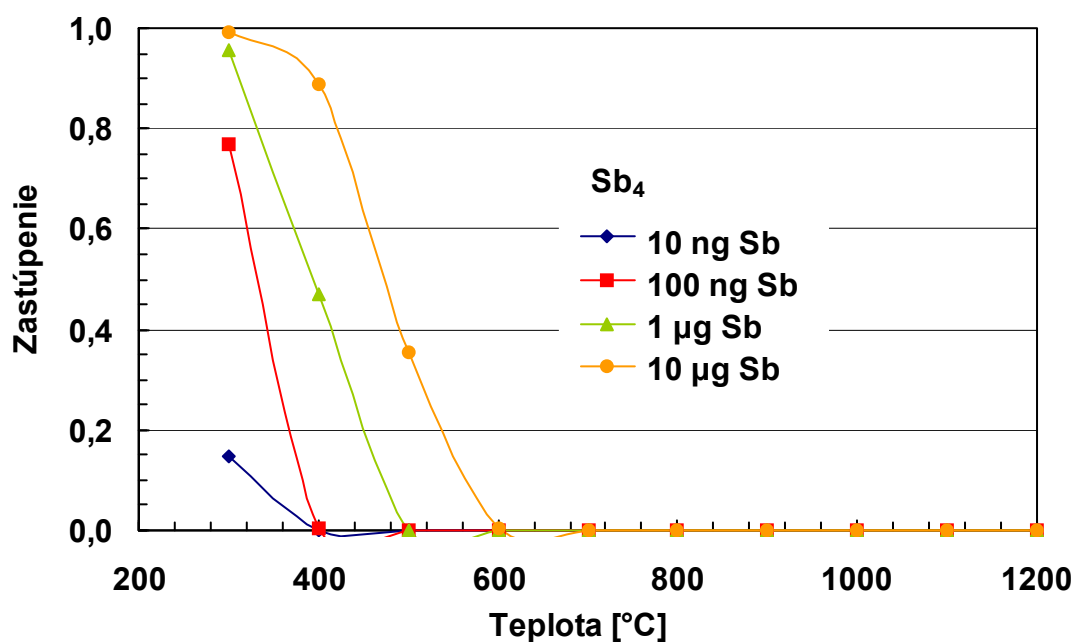
Signály selénu nie sú v prítomnosti antimónu (1 μ g) pri nízkych teplotách kolekcie výrazne rozštiepené. So zvyšujúcou sa teplotou klesajú (obrázok 26). Výrazný pokles signálu je zaznamenaný pri teplote nad 600 °C, pri ktorej sa antimón vyskytuje za daných podmienok výhradne v podobe špecie SbO . Antimón vykazuje v porovnaní s ostatnými sledovanými prvkami vysokú afinitu ku kyslíku, a tak znižuje množstvo špecií analytu, ktoré by bolo možné zachytávať. Analyt tak proporcionálne uniká nezachytený z atomizátora v prítomnosti nadbytku špecií interferentu.

V prípade Bi by sa na základe termodynamických výpočtov v plynnej fáze za daných podmienok mal vyskytovať bizmut v štyroch formách: Bi_4 , Bi_3 , Bi_2 , Bi (obrázky 62-65).

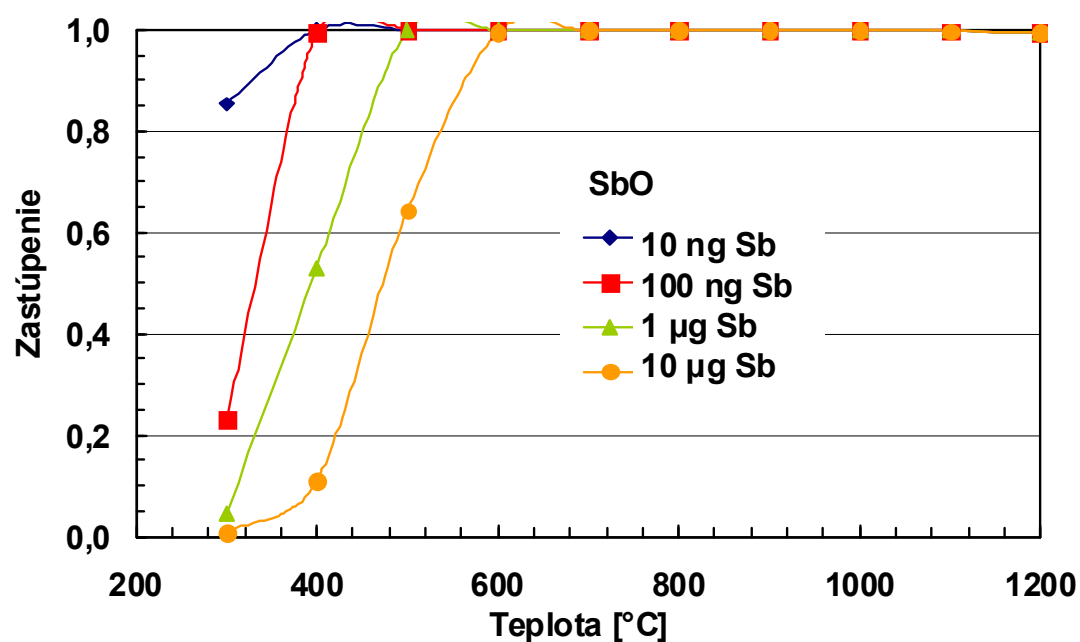
Molekula Bi_4 má najväčšie zastúpenie pri teplote 300 °C (obrázok 62). Pri teplote 500-700 °C prítomnosť tejto špecie klesá na zanedbateľnú úroveň podľa množstva vstupujúceho bizmutu. Zastúpenie špecie Bi_2 v plynnej fáze je za daných podmienok pri teplote 300 °C minimálne (obrázok 63), ale začína stúpať už pri nepatrnom zahriatí plynnej fázy. Krivky znázorňujúce zastúpenie špecie Bi_2 v plynnej fáze za navrhnutých podmienok dosahujú pri určitej teplote maximum. Ak je na vstupe 100 ng tohto interferentu, maximálne zastúpenie špecie Bi_2 je dosiahnuté pri teplote 500 °C a k poklesu na minimum dochádza pri teplote 800 °C. Čím väčšie množstvo interferentu vstupuje do plynnej fázy, tým je teplota, kedy špecie Bi_2 dosahuje maximum a následne minimum, vyššia.

Špecie Bi vzniká pri teplote 300 - 500 °C, najväčšie zastúpenie tejto špecie je dosiahnuté pri teplote 600-1000 °C v závislosti na množstve vstupujúceho interferentu (obrázok 64).

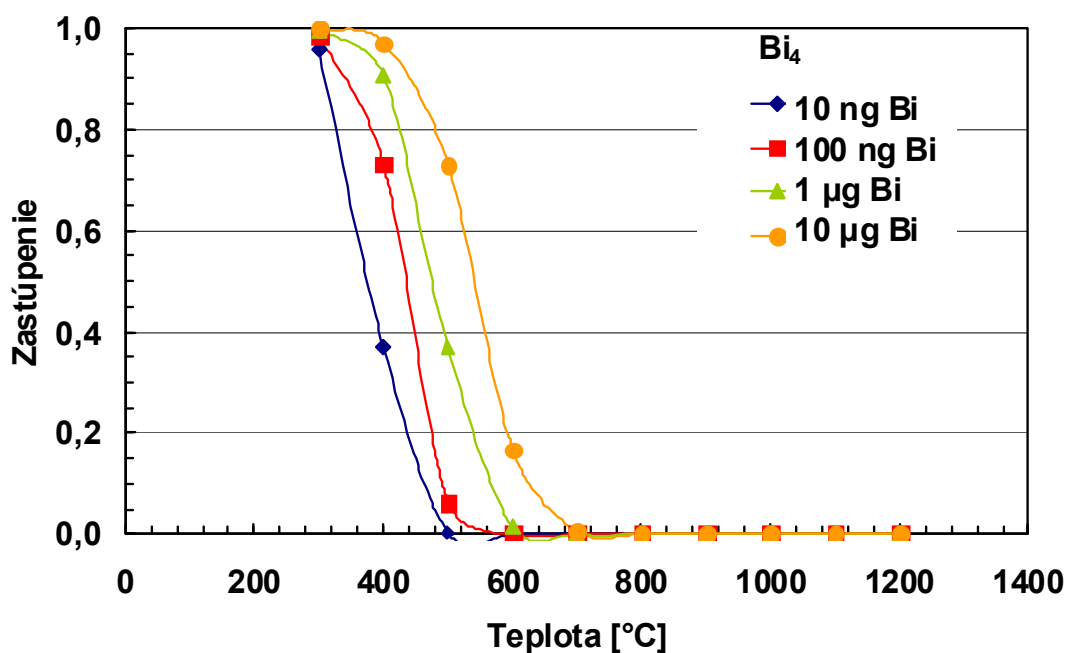
Signály selénu zaznamenané v prítomnosti bizmutu pre teploty 300 - 600 °C sú rozštiepené (obrázok 28). So zvyšujúcou sa teplotou dochádza k poklesu absorbancie.



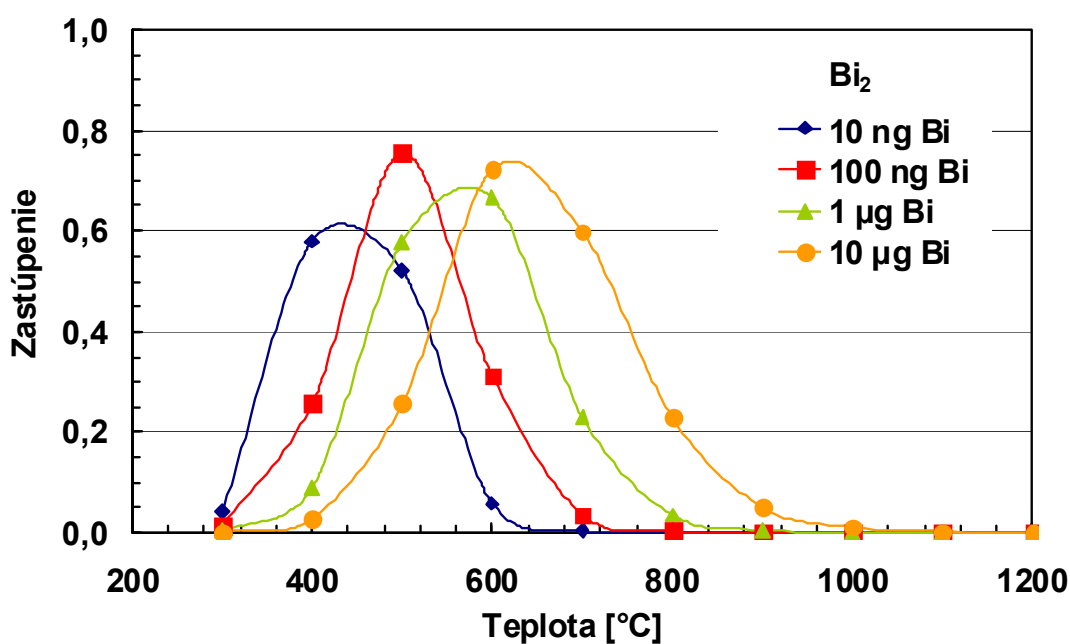
obrázok 60: Vplyv rôznych množstiev antimónu na zastúpenie Sb₄ v plynnej fáze v závislosti na teplote v prítomnosti stopového množstva kyslíka
(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0,03 ml.min⁻¹ O₂)



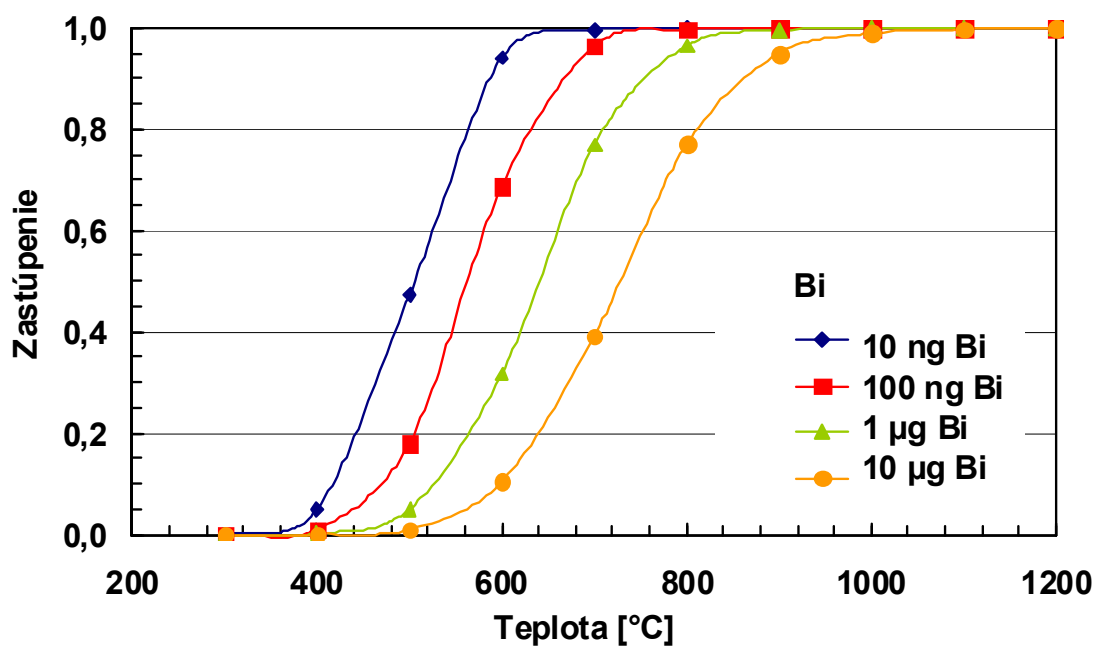
obrázok 61: Vplyv rôznych množstiev antimónu na zastúpenie SbO v plynnej fáze v závislosti na teplote v prítomnosti stopového množstva kyslíka
(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0,03 ml.min⁻¹ O₂)



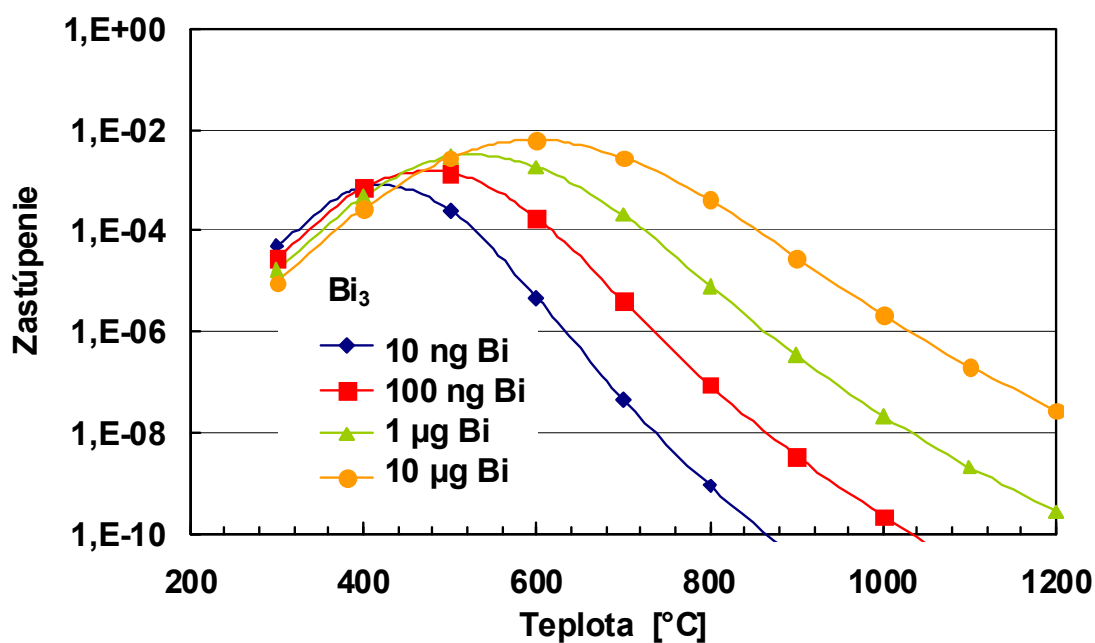
obrázok 62: Vplyv rôznych množstiev bizmutu na zastúpenie Bi_4 v plynnej fáze v závislosti na teplote v prítomnosti stopového množstva kyslíka
(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0,03 ml.min⁻¹ O₂)



obrázok 63: Vplyv rôznych množstiev bizmutu na zastúpenie Bi_2 v plynnej fáze v závislosti na teplote v prítomnosti stopového množstva kyslíka
(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0,03 ml.min⁻¹ O₂)



obrázok 64: Vplyv rôznych množstiev bizmutu na zastúpenie Bi v plynnej fáze v závislosti na teplote v prítomnosti stopového množstva kyslíka
(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0,03 ml.min⁻¹ O₂)



obrázok 65: Vplyv rôznych množstiev bizmutu na zastúpenie Bi₃ v plynnej fáze v závislosti na teplote v prítomnosti stopového množstva kyslíka
(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0,03 ml.min⁻¹ O₂)

6.1.4.6.3. Vplyv rôznych množstiev kyslíka na zastúpenie špecií interferentu v plynnej fáze v prítomnosti 1 μg interferentu

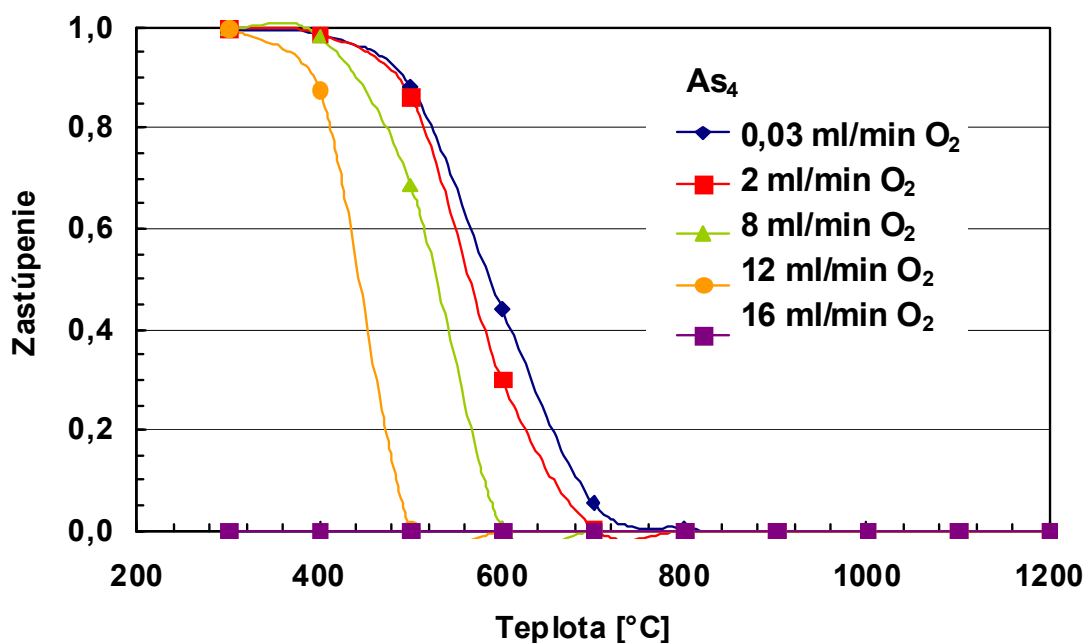
Zastúpenie špecie As_4 klesá s rastúcim množstvom kyslíka v plynnej fáze (obrázok 66). S nárastom teploty zastúpenie tejto špecie z plynnej fázy klesá. Pri teplotách nad 800°C je už špecie As_4 zastúpená zanedbateľne. Vplyvom vyšších množstiev kyslíka rastie zastúpenie špecie AsO i pri nižších teplotách (obrázok 67).

Zastúpenie špecie As_2 je najväčšie, ak do systému vstupuje stopové množstvo kyslíka (obrázok 68). Zvyšovaním prívodu kyslíka dochádza k viditeľnému poklesu zastúpenia špecie As_2 za daných podmienok. Maximum, ktoré vykazujú krivky na distribučnom diagrame, je posunuté k nižším teplotám tým viac, čím viac kyslíka vstupuje do systému.

Špecie AsO prevláda za prítomnosti kyslíka. Tak dochádza k premene interferujúcich polyatomických špecií As_4 a As_2 na neinterferujúcu oxidickú formu.

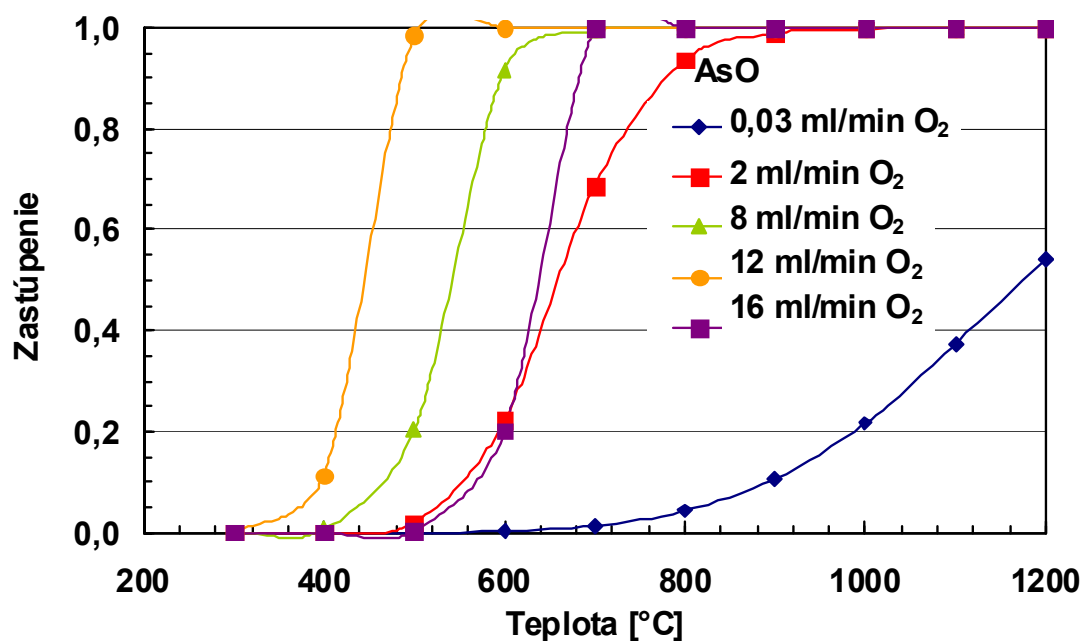
Polyatomická forma Sb_4 je prítomná v plynnej fáze pri stopovom množstve kyslíka len za teplôt do 500°C (obrázok 69). K jej premene na oxid dochádza už pri veľmi nízkych koncentráciách kyslíka (obrázok 70). Vďaka vysokej afinite antimónu ku kyslíku sa veľmi neuplatňuje interferencia štiepením signálov analytu pri stopovom množstve kyslíka, obsiahnutom v roztokoch za bežných experimentálnych laboratórnych podmienok.

Chovanie bizmutu je podľa výpočtov veľmi podobné arzenu. Tak je možné vysvetliť podobné prejavy interferencie oboch prvkov.

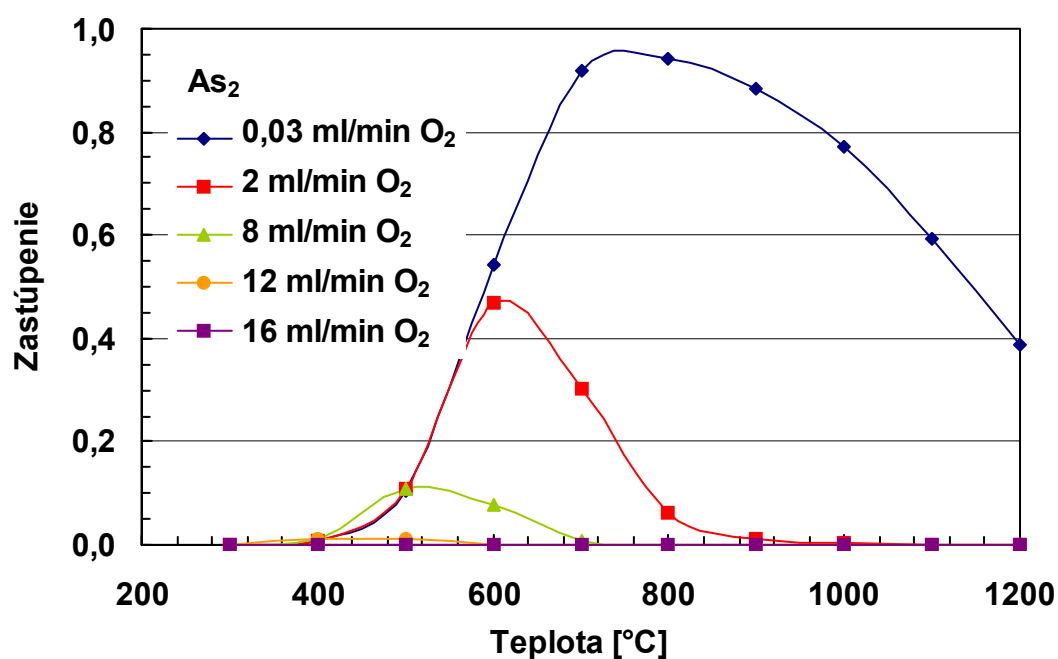


obrázok 66: Vplyv kyslíka na zastúpenie As_4 v plynnej fáze v závislosti na teplote.

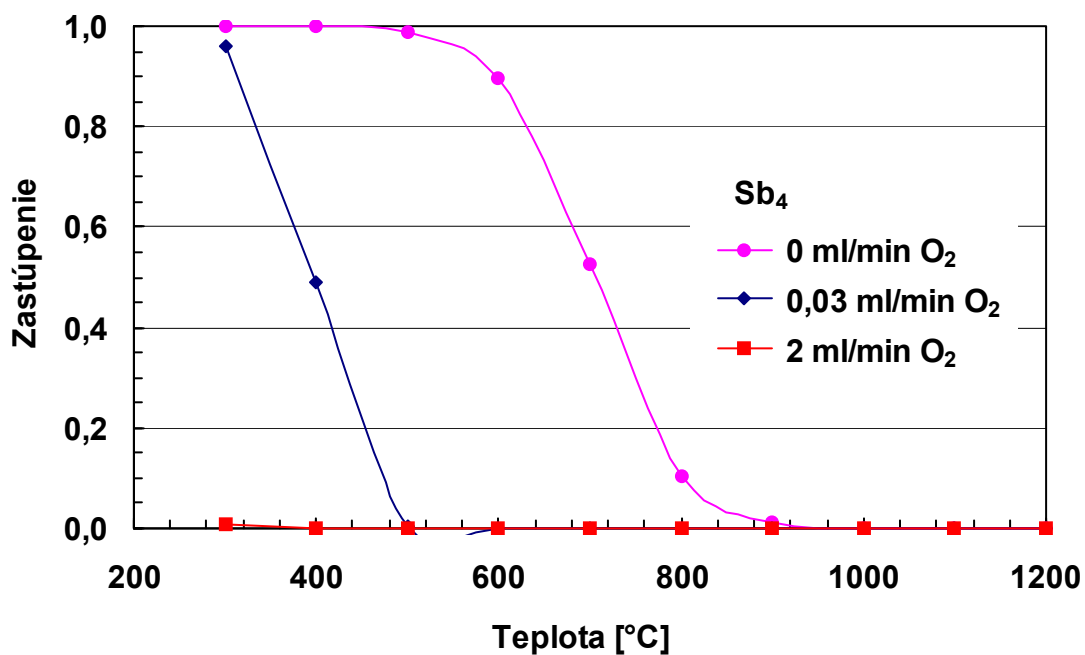
(Podmienky: 4 ng Se, $70\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar, $24\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ H_2 , 0 - 16 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ O_2 , 1 μg As)



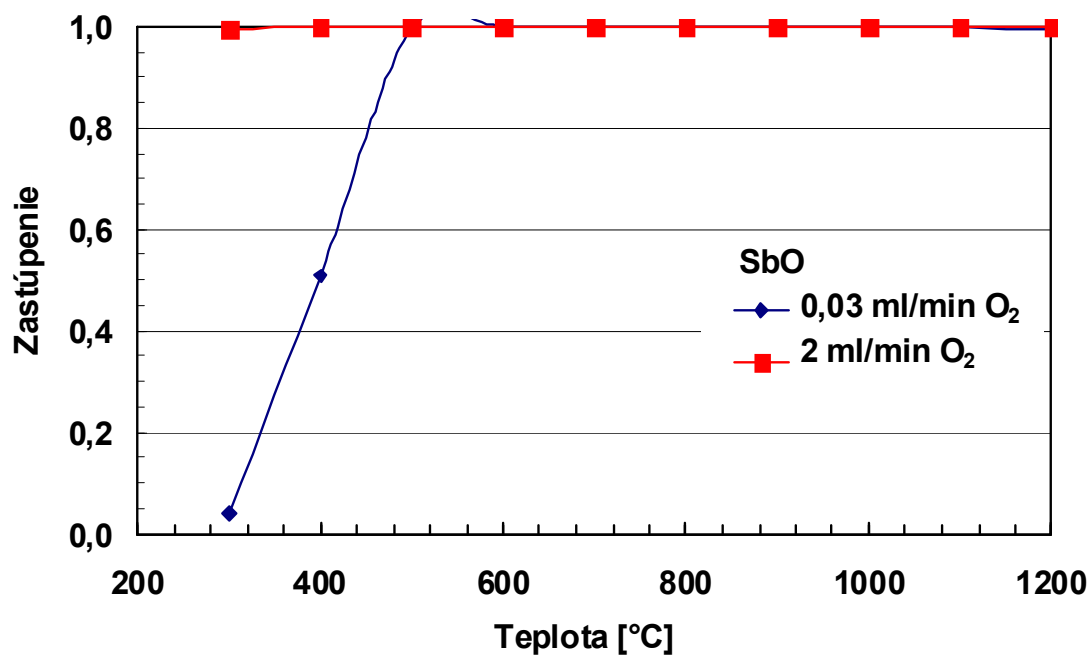
obrázok 67: Vplyv kyslíka na zastúpenie AsO v plynnej fáze v závislosti na teplote.
(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0 - 16 ml.min⁻¹ O₂, 1 µg As)



obrázok 68: Vplyv kyslíka na zastúpenie As₂ v plynnej fáze v závislosti na teplote.
(Podmienky: 4 ng Se, 70 ml.min⁻¹ Ar, 24 ml.min⁻¹ H₂, 0 - 16 ml.min⁻¹ O₂, 1 µg As)



obrázok 69: Vplyv kyslíka na zastúpenie Sb_4 v plynnej fáze v závislosti na teplote.
(Podmienky: 4 ng Se, $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar, $24 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ H_2 , 0 - 16 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ O_2 , 1 μg Sb)

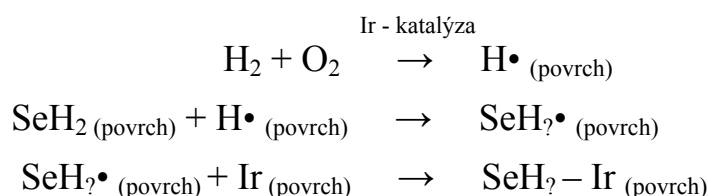


obrázok 70: Vplyv kyslíka na distribúciu SbO v plynnej fáze v závislosti na teplote.
(Podmienky: 4 ng Se, $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar, $24 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ H_2 , 0 - 16 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ O_2 , 1 μg Sb)

6.1.4.7. Vyhodnotenie výsledkov a vysvetlenie mechanizmu vzájomného pôsobenia hydridotvorných prvkov

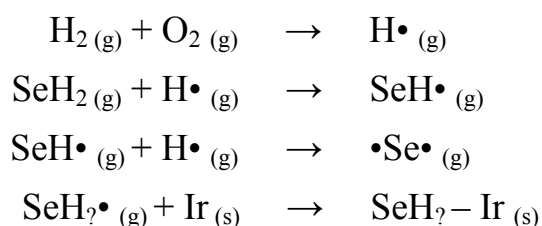
Z predchádzajúcich výsledkov experimentov a termodynamických výpočtov, ktoré ukazujú na spoločné rysy vplyvu interferentov a teda i na spoločné univerzálne mechanizmy procesov interferencií, a z priebehu signálov analytu v závislosti na teplote kolekcie a na množstve modifikátora je možné vyvodit', že analyt je zachytávaný dvoma mechanizmami vo forme prchavejšej a forme menej prchavej, stabilizovanej irídiom.

Teplotne menej stabilná forma sa vytvára hlavne pri nízkych množstvách modifikátora a nízkych teplotách do 600 °C. Mechanizmus (obrázok 71), na základe ktorého dochádza k zachyteniu analytu na modifikovanej L'vovovej platforme, prebieha pravdepodobne podľa nasledujúcej schémy.



Plynná fáza vo vnútri tepelne vyhrievanej grafitovej trubice obsahuje okrem iných zložiek i chemicky generovaný vodík a stopy kyslíka. Za katalýzy kovového irídia reagujú vodík a kyslík pri teplotách pod 600 °C za vzniku vodíkových radikálov. Prchavé hydridy selénu, privádzané do vyhrievanej grafitovej trubice atomizátora pomocou tepelne izolovanej kremennej kapiláry, reagujú na povrchu modifikátora s voľnými vodíkovými radikálmi za vzniku zatiaľ nedefinovanej zlúčeniny. Tento medziprodukt rozkladu hydridu je následne zachytávaný na povrchu atomizátora chemisorpciou, ktorú popísal vo svojej práci R.E.Sturgeon [97]. V závislosti na množstve modifikátora môžu byť pri nízkych teplotách pozorované rôzne formy zachyteného analytu, ako bolo ukázané na obrázku 42, termolabilnejšie polyatomické formy analytu, a v prítomnosti interferentu i polyatomické častice interferentu obsahujúce viazaný analyt, a termostabilnejšie formy analytu viazané na modifikátor.

Mechanizmus zachytávania analytu na modifikovanom povrchu grafitovej platformy pri teplotách nad 600 °C (obrázok 72) je založený na interakcii hydridu analytu s vodíkovými radikálmi, produkovanými samovoľne bez katalýzy v dostatočnom množstve rýchlou reakciou vodíka a kyslíka. K reakcii dochádza v plynnej fáze nad povrchom platformy. Produkt rozkladu hydridu je následne zachytený na povrchu platformy [98, 100].



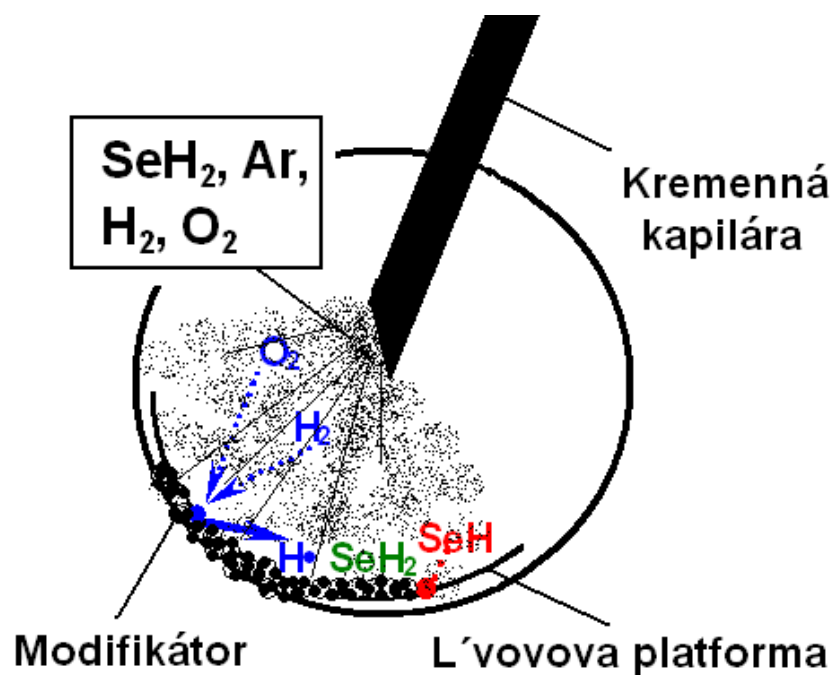
Zachytávanie 2 ng selénu pri teplote 900 °C na platforme modifikovanej rôznymi množstvami irídia znázorňuje priebeh signálov na obrázku 14. Vyššia teplota zachytávania spôsobuje, že kolekcia selénu na platforme bez modifikátora je neúspešná, pretože prchavé formy analytu

nie sú dostatočne stabilizované a analyt uniká z atomizátora. Kým pri teplote 300 °C sa na nemodifikovanej platforme zachytilo aspoň malé množstvo selénu (obrázok 10), pri teplote 900 °C je zachytenie tohto analytu skoro nulové. Nutnosť modifikácie povrchu pre zachytávanie selénu pri teplotách nad 600 °C dokazuje priebeh zeleného signálu, ktorý tento prípad odzrkadľuje (obrázok 14). Postupným pridávaním irídia dochádza k nárastu signálov. Analyt je zachytávaný na aktívnych miestach modifikátora výlučne v stabilnej forme.

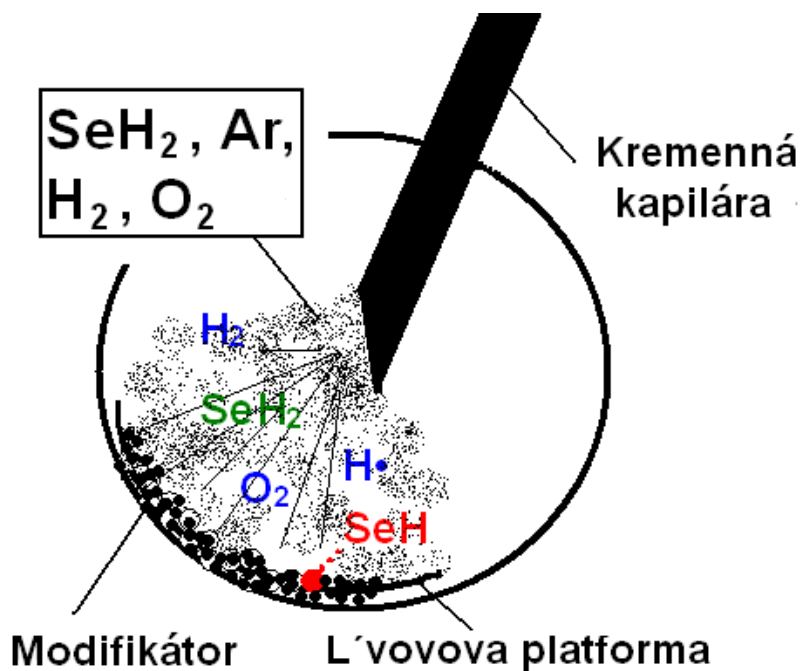
V prítomnosti arzénu pozorujeme podobné štiepenie signálov (obrázok 24), aké vzniká pri kolekcii selénu na nedostatočne modifikovanej L'vovovej platforme (obrázok 10). Prítomnosť daného kvanta arzénu v trubici atomizátora spôsobuje niekoľkonásobné zvýšenie celkového množstva hydridov v plynnej fáze nad modifikovanou platformou. Podľa mechanizmu zachytávania, prebiehajúceho pri teplotách pod 600 °C, dochádza k reakcii vodíkových radikálov s hydridmi analytu i interferentu. Medziprodukty selénu i arzénu sú potom zachytávané na modifikovanej platforme. V prípade, že platforma nie je modifikovaná dostatočným množstvom irídia, dochádza ku konkurenčným reakciám analytu a interferentu s povrchom modifikovanej platformy. Veľké množstvo arzénu spôsobuje, že medziprodukty reakcie hydridu arzénu a vodíkových radikálov niekoľkonásobne prevyšujú zlúčeniny selénu, vznikajúce rovnakou reakciou. V dôsledku toho, arzén obsadzuje aktívne miesta na povrchu modifikátora s oveľa väčšou pravdepodobnosťou ako selén. Analyt je potom zachytávaný vo veľkej miere v menej stabilnej forme, na miestach mimo modifikovaný povrch. Obmedzené množstvo vodíkových radikálov spôsobuje tiež, že hydridy analytu a interferentu sa nedostatočne rozkladajú a preto atómy interferentu aglomerujú do polyatomických špecií, ktoré tvoria na povrchu menej stabilnú fázu sčasti zachytávajúcu i atómy analytu.

Výraznejšie štiepenie signálov selénu je pozorovateľné v prítomnosti bizmutu, ktorého polyatomické špecie sú prchavejšie ako arzénové. Vďaka vysokej afinite antimónu ku kyslíku, a tak konverzii Sb na SbO, je tvorba polyatomických špecií Sb nízka a preto sa štiepenie signálov selénu výrazne neprejavuje.

Vzájomné interferencie prchavých hydridov arzénu a selénu pri ich kolekcii na platforme modifikovanej irídiom sa pri teplote nad 600 °C prejavujú znížením signálu analytu. V plynnej fáze vo vnútri atomizačnej trubice dochádza k tvorbe vodíkových radikálov na základe už spomínanej reakcie generovaného vodíka a stôp kyslíka. Hydridy oboch skúmaných prvkov reagujú s vodíkovými radikálmi a vytvorené medziprodukty sú zachytené na irídiu. Obmedzený počet vodíkových radikálov a vysoká koncentrácia hydridov oboch prvkov v plynnej fáze atomizátora spôsobuje, že nie všetky hydridy zreagujú za vzniku foriem analytu, či interferentu, ktoré sú schopné sa zachytiť proporcionálne ich koncentrácii na modifikovanom povrchu. Pri súčasnej kolekcii 4 ng selénu a 1 µg arzénu (obrázok 22, 31 a 39) dochádza k výraznému zníženiu signálu analytu. Je zrejmé, že interferent, prítomný v niekoľkonásobne vyššom množstve, zreaguje s väčším počtom vodíkových radikálov ako analyt. Nezreagované hydridy analytu nie sú zachytené, čo spôsobí viditeľné zníženie signálu.



obrázok 71: Mechanizmus zachytávania analytu na modifikovanom povrchu grafitovej platformy pri teplotách pod 600 °C



obrázok 72: Mechanizmus zachytávania analytu na modifikovanom povrchu grafitovej platformy pri teplotách nad 600 °C.

6.1.4.8. Štúdium možností eliminácie zistených interferencií modifikáciou plynnej fázy prídavkom kyslíka

Poznanie predošlých súvislostí viedlo k záveru, že zvýšenie množstva vznikajúcich voľných vodíkových radikálov by mohlo odstrániť interferenciu pokiaľ sa nezmení kvalita povrchu, na ktorom dochádza k zachytávaniu. Pridávanie kyslíka do nosného plynu (argónu) v podstechiometrickom množstve voči vodíku, chemicky generovanému rozkladom tetrahydridoboritanu, by tak mohlo viesť vo veľkej miere k potlačeniu popísaných interferencií a tým by sa potvrdila hore uvedená hypotéza o mechanizmoch zachytávania a interferencií.

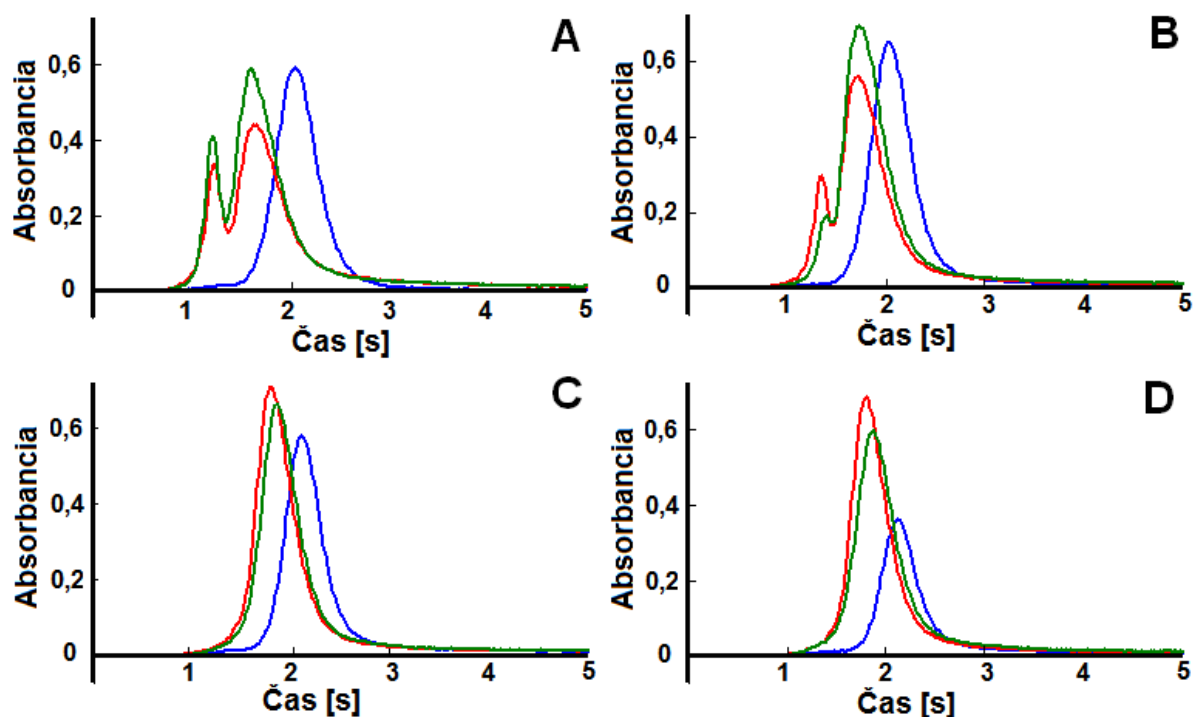
Experiment bol založený na kolekcii analytu a interferentu na modifikovanom povrchu atomizátora, pričom v kroku kolekcie hydridu boli pomocou ďalšieho kanála pridávané do priestoru separátora fáz rôzne množstvá vzduchu (obrázok 7) a tak bola plynná fáza obohacovaná o kyslík v rôznych pomeroch voči vodíku. Analyt a interferent boli zachytávané súčasne alebo postupne v poradí interferent/analyt pri teplotách 400, 600 a 900 °C. Výsledky experimentov sú zachytené na obrázkoch 73-81.

Obrázok 73-A zobrazuje vplyv 1 µg arzénu na zachytávanie 4 ng selénu. Interferencia sa prejavuje posunom signálu k nižším časovým hodnotám a jeho rozštiepením. Prídatie vzduchu do separátora fáz (obrázok 73-75 – B, C) v podstechiometrickom množstve voči generovanému vodíku (k celkovo generovaným 13,6 ml/min H₂ z oboch kanálov odpovedá 34 ml/min vzduchu pridávaného v stechiometrickom pomere) postupne zmierňuje interferenciu. Kyslík reaguje so stopami generovaného vodíka, pričom vzniká väčšie množstvo vodíkových radikálov, ktoré postačujú na reakciu s hydridmi analytu i interferentu za vzniku zachytiteľných foriem selénu a arzénu na modifikovanom povrchu. Vzduch pridávaný do nosného plynu s prietokom 24 ml/min (konverzný pomer 0,7) spôsobí úplné odstránenie nepriaznivého vplyvu arzénu na zachytenie selénu pri teplotách 400-600 °C. (obrázok 73-74-C), pričom dokonca spôsobí mierne zvýšenie signálov v porovnaní s analytom bez prítomného interferentu.

Vplyv kyslíka na súčasné zachytávanie 1 µg antimónu a 4 ng selénu pri teplotách 400, 600 a 900 °C zobrazujú obrázky 76 – 78. Pri teplotách plynnej fázy pod 600 °C sa interferencia antimónu prejavuje posunom signálu k nižším časovým hodnotám (obrázok 76, 77 – A) a pri teplote 600 °C aj znížením signálu. Na základe termodynamických výpočtov vieme, že pri teplote 600 °C sa antimón vyskytuje v plynnej fáze skoro výlučne vo forme SbO. Logicky by teda malo k odstráneniu interferencie stačiť už stopového množstva kyslíka. Túto hypotézu potvrdzuje výsledok experimentu na obrázku 77 – B. Pri teplote 900 °C dochádza vplyvom interferentu k viditeľnému zníženiu signálu selénu (obrázok 78 – A). Postupným zvyšovaním prídavku kyslíka dochádza k zmierneniu interferencie (obrázok 78 – D).

Elimináciu interferencie 1 µg bizmutu pri zachytávaní 4 ng selénu prídavkom kyslíka pri teplotách 400, 600 a 900 °C ilustrujú obrázky 79 – 81.

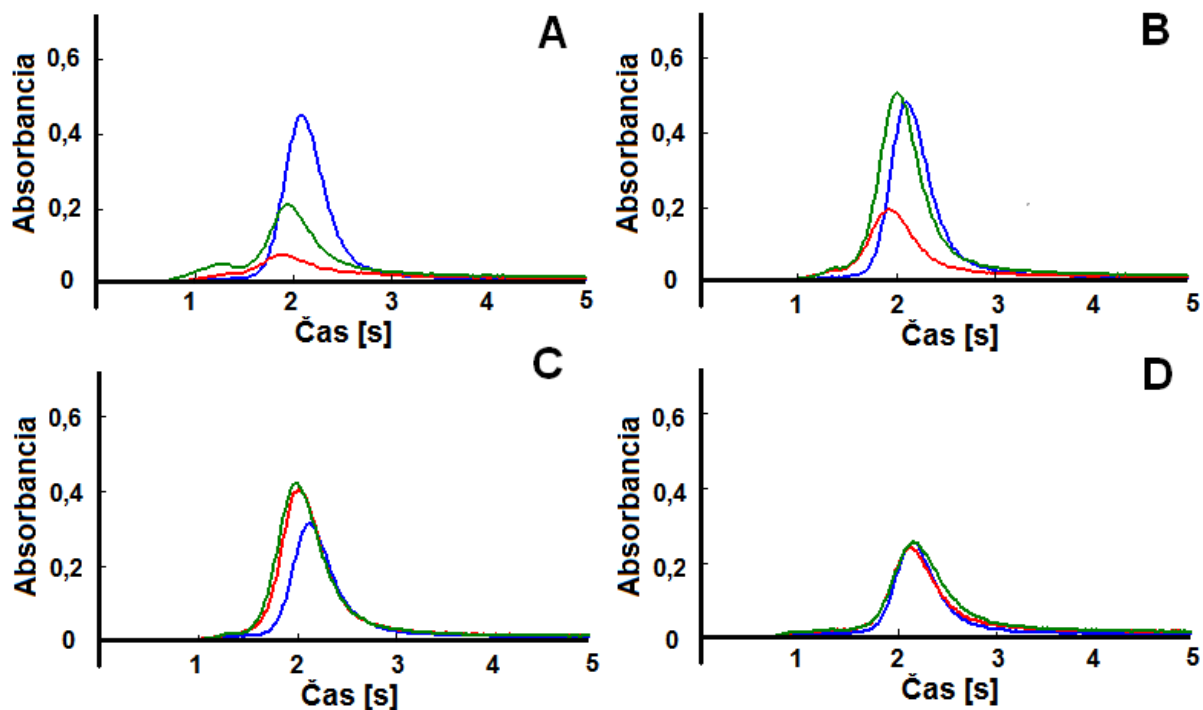
Prídavkom vzduchu (kyslíku) v podstechiometrickom množstve voči chemicky generovanému vodíku je možné jednoducho redukovať interferenciu As, Bi a popr. Sb, prejavujúcu sa výrazným chvostovaním a štiepením signálov selénu. Metoda prídavku štandardu potom eliminuje závislosť signálu Se na koncentrácii interferentu, popr. koncentrácii kyslíka v plynnej fáze.



obrázok 73: Eliminácia interferencie As (1 μg) pri zachytávaní Se (4 ng) modifikáciou plynnej fázy pridávaním kyslíka pri teplote 400 °C

Stechiometrický pomer O_2/H_2 : 0 (A); 0,066 (B); 0,71 (C); 1,29 (D)

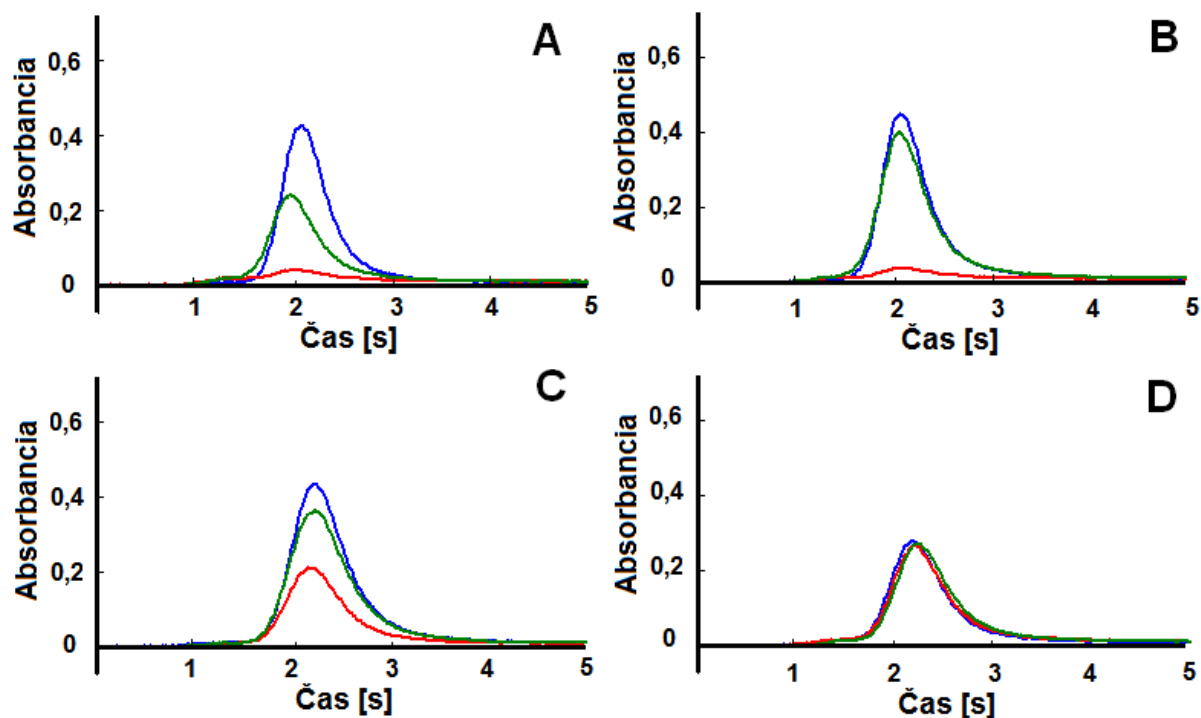
- Se - generovanie analytu z analytického kanálu, • Se&As - súčasné generovanie z oboch kanálov, • As/Se - postupné generovanie z interferenčného a analytického kanálu



obrázok 74: Eliminácia interferencie As (1 μg) pri zachytávaní Se (4 ng) modifikáciou plynnej fázy pridávaním kyslíka pri teplote 600 °C

Stechiometrický pomer O_2/H_2 : 0 (A); 0,066 (B); 0,71 (C); 1,29 (D)

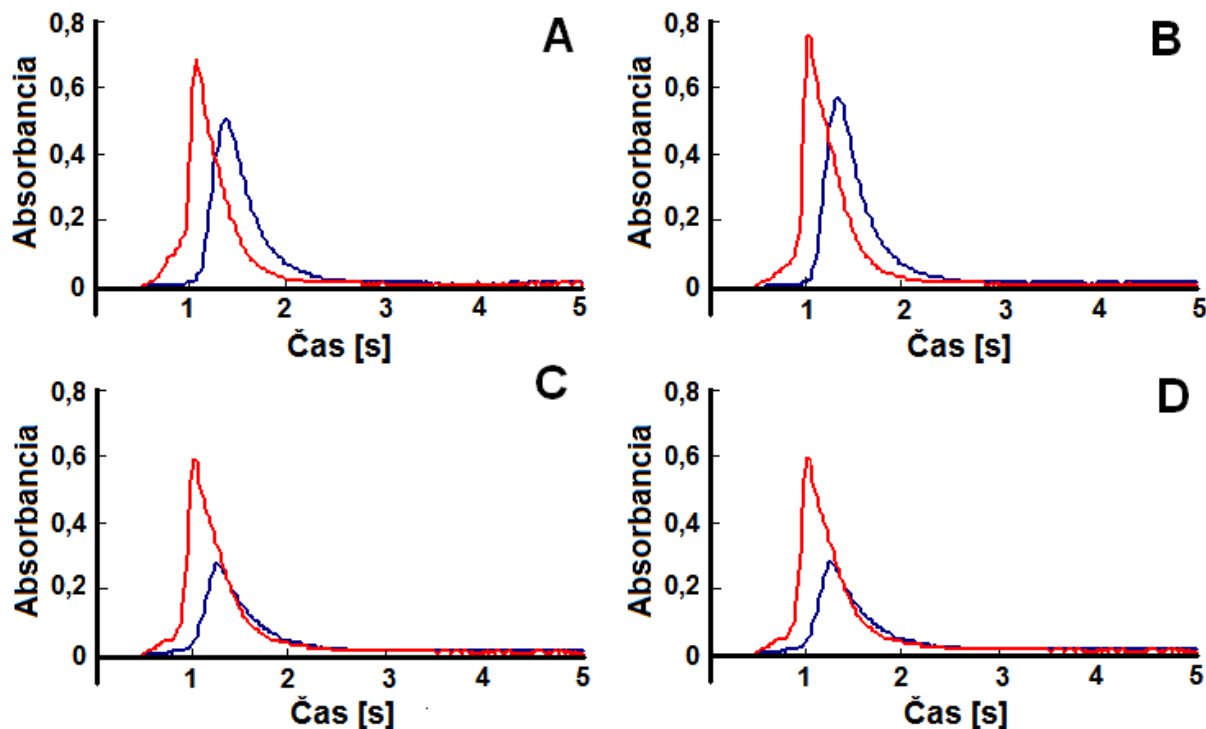
- Se - generovanie analytu z analytického kanálu, • Se&As - súčasné generovanie z oboch kanálov, • As/Se - postupné generovanie z interferenčného a analytického kanálu



obrázok 75: Eliminácia interferencie As (1 µg) pri zachytávaní Se (4 ng) modifikáciou plynnej fázy pridávaním kyslíka pri teplote 900 °C

Stechiometrický pomer O_2/H_2 : 0 (A); 0,066 (B); 0,71 (C); 1,29 (D)

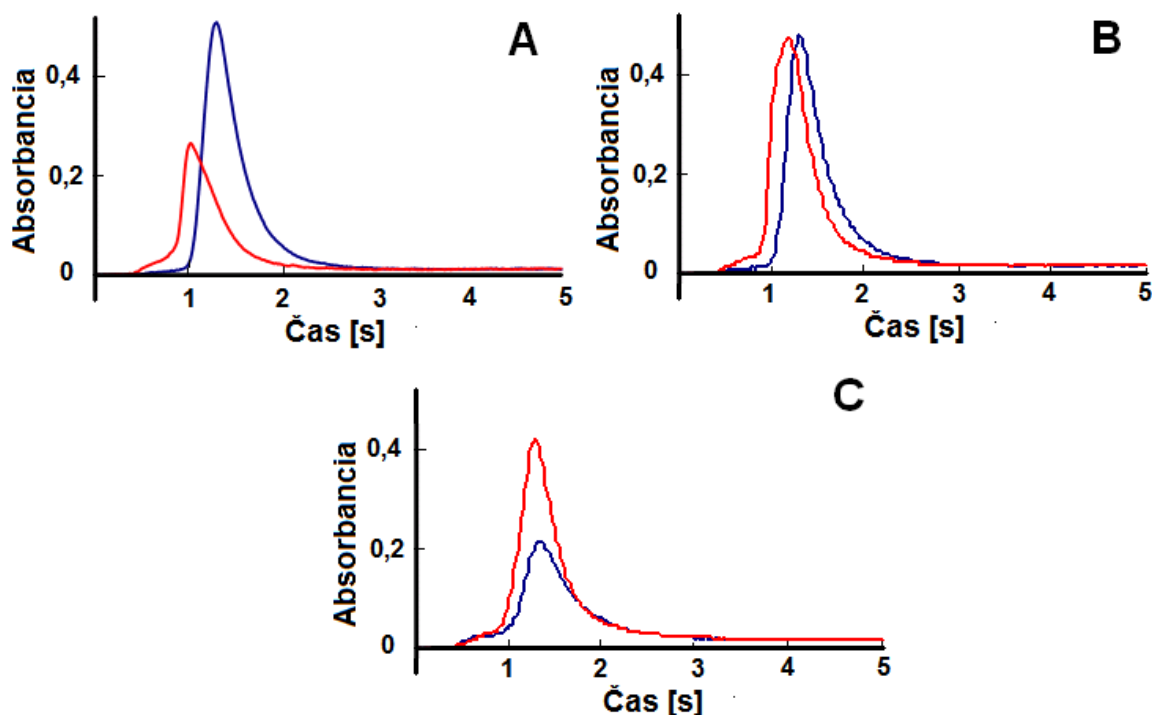
- Se - generovanie analytu z analytického kanálu, • Se&As - súčasné generovanie z oboch kanálov, • As/Se - postupné generovanie z interferenčného a analytického kanálu



obrázok 76: Eliminácia interferencie Sb (1 µg) pri zachytávaní Se (4 ng) modifikáciou plynnej fázy pridávaním kyslíka pri teplote 400 °C

Stechiometrický pomer O_2/H_2 : 0 (A); 0,09 (B); 0,75 (C); 0,96 (D)

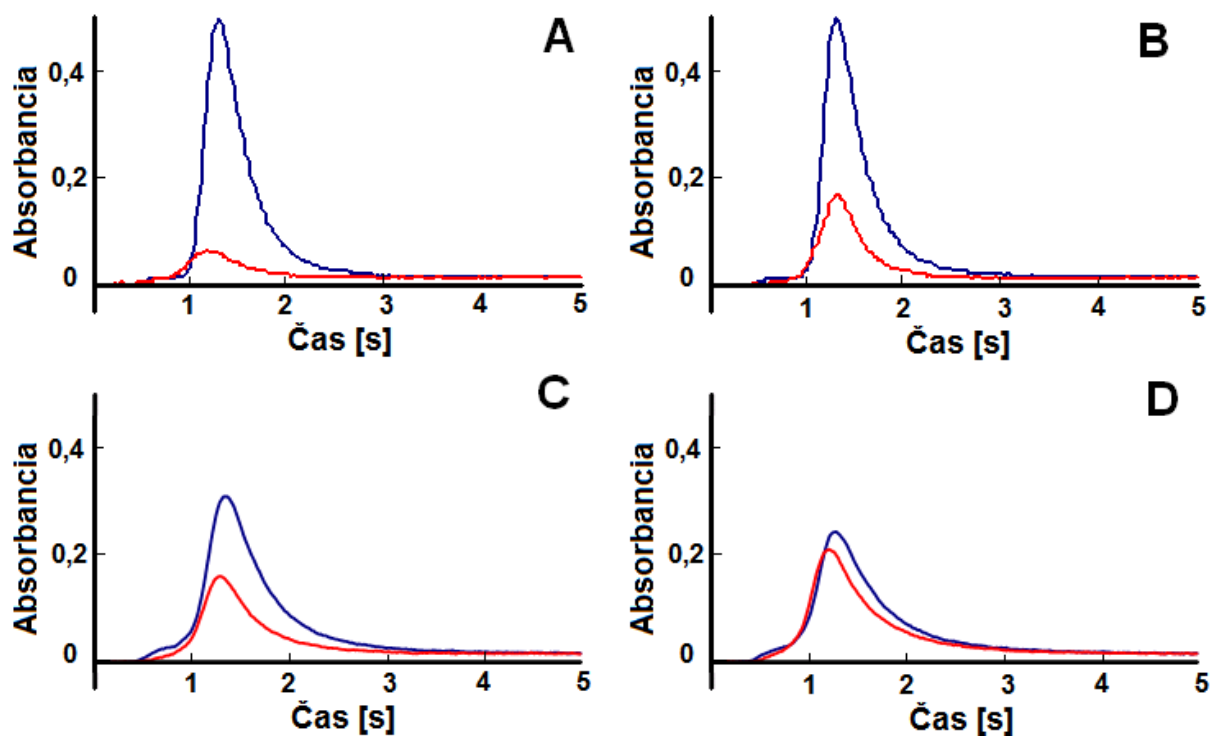
- Se - generovanie analytu z analytického kanálu, • Se&Sb - súčasné generovanie z oboch kanálov



obrázok 77: Eliminácia interferencie Sb (1 μg) pri zachytávaní Se (4 ng) modifikáciou plynnej fázy pridávaním kyslíka pri teplote 600 $^{\circ}\text{C}$

Stechiometrický pomer O_2/H_2 : 0 (A); 0,09 (B); 0,75 (C)

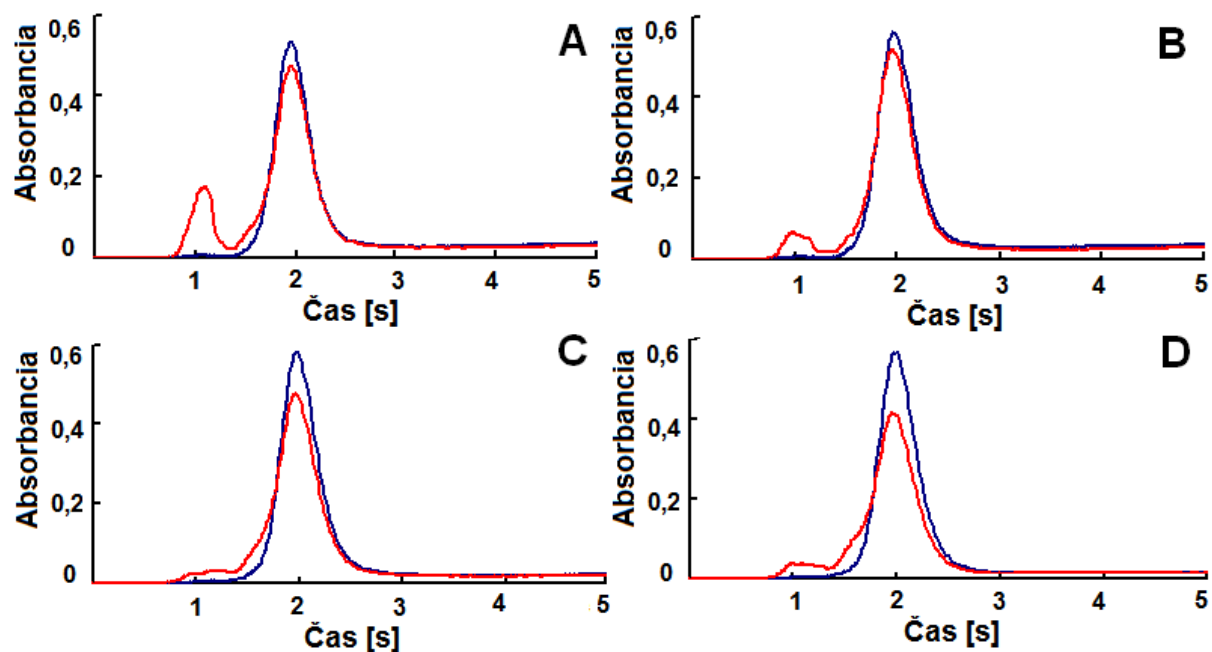
- Se - generovanie analytu z analytického kanálu, • Se&Sb - súčasné generovanie z oboch kanálov



obrázok 78: Eliminácia interferencie Sb (1 μg) pri zachytávaní Se (4 ng) modifikáciou plynnej fázy pridávaním kyslíka pri teplote 900 $^{\circ}\text{C}$

Stechiometrický pomer O_2/H_2 : 0 (A); 0,09 (B); 0,75 (C); 0,96 (D)

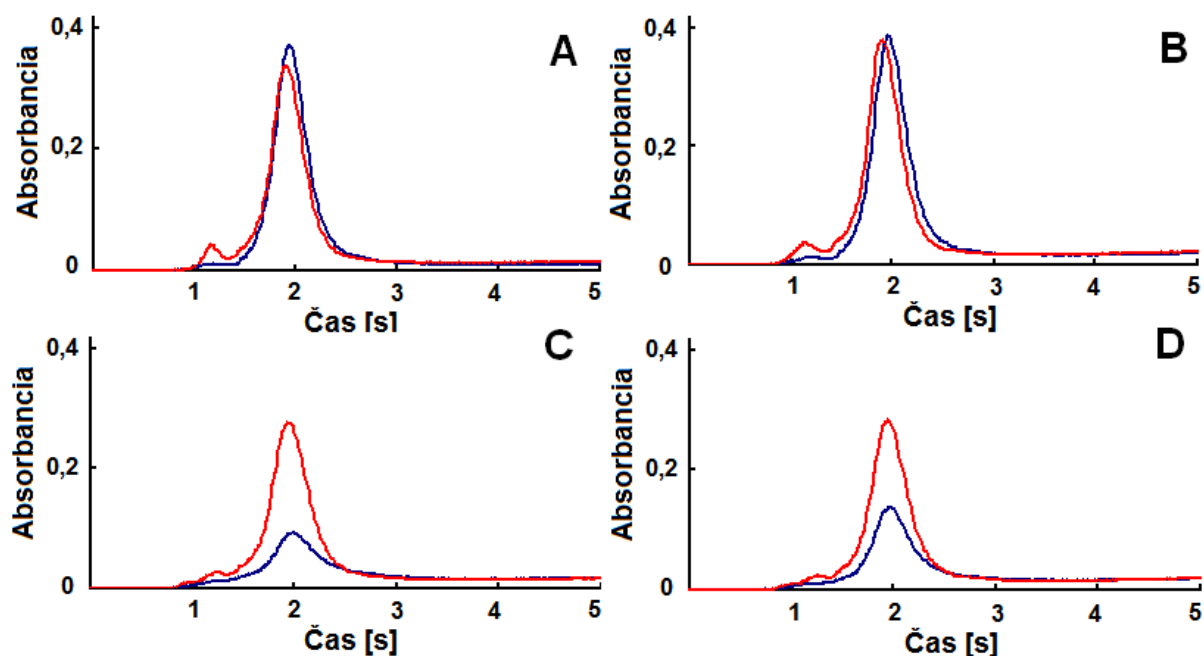
- Se - generovanie analytu z analytického kanálu, • Se&Sb - súčasné generovanie z oboch kanálov



obrázok 79: Eliminácia interferencie Bi ($0,3 \mu\text{g}$) pri zachytávaní Se (4 ng) modifikáciou plynnej fázy pridávaním kyslíka pri teplote $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Stechiometrický pomer O_2/H_2 : 0 (A); 0,092 (B); 0,734 (C); 0,939 (D)

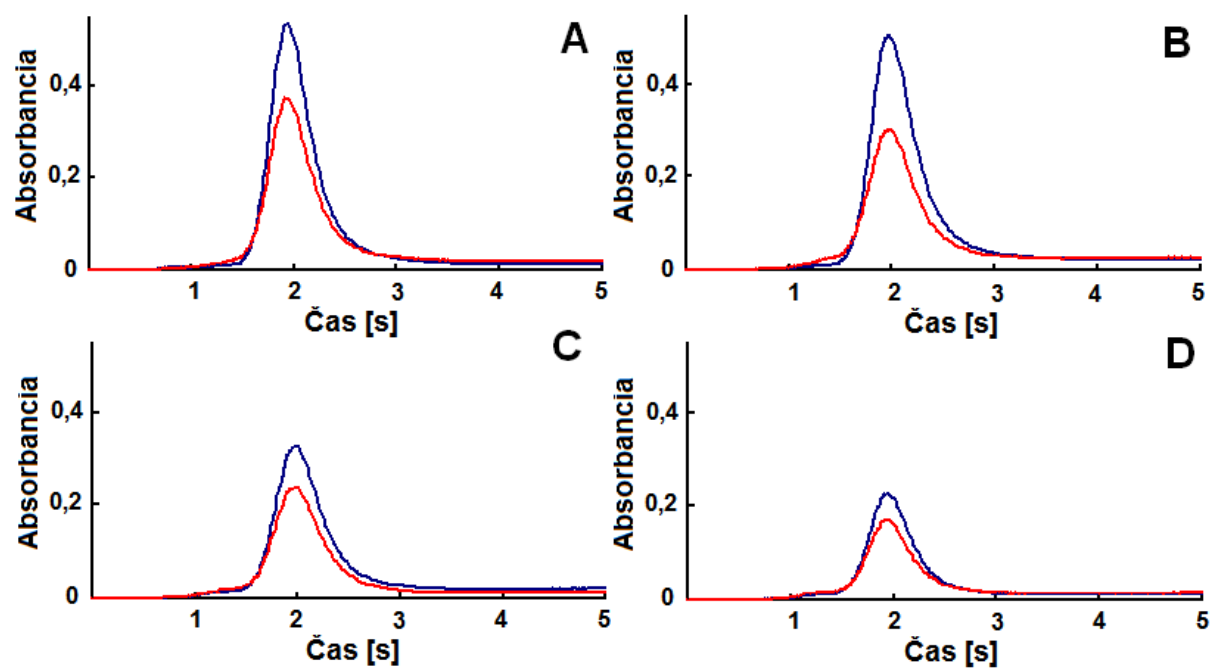
- Se - generovanie analytu z analytického kanálu, ● Se&Bi - súčasné generovanie z oboch kanálov



obrázok 80: Eliminácia interferencie Bi ($0,3 \mu\text{g}$) pri zachytávaní Se (4 ng) modifikáciou plynnej fázy pridávaním kyslíka pri teplote $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Stechiometrický pomer O_2/H_2 : 0 (A); 0,092 (B); 0,734 (C); 0,939 (D)

- Se - generovanie analytu z analytického kanálu, ● Se&Bi - súčasné generovanie z oboch kanálov



obrázok 81: Eliminácia interferencie Bi (0,3 μ g) pri zachytávaní Se (4 ng) modifikáciou plynnej fázy pridávaním kyslíka pri teplote 900 $^{\circ}$ C

Stechiometrický pomer O_2/H_2 : 0 (A); 0,092 (B); 0,734 (C); 0,939 (D)

- Se - generovanie analytu z analytického kanálu, ● Se&Bi - súčasné generovanie z oboch kanálov

6.2. ANTIMÓN

6.2.1. Sledovanie vplyvu modifikátora na mieru zachytávania pri rastúcom množstve analytu

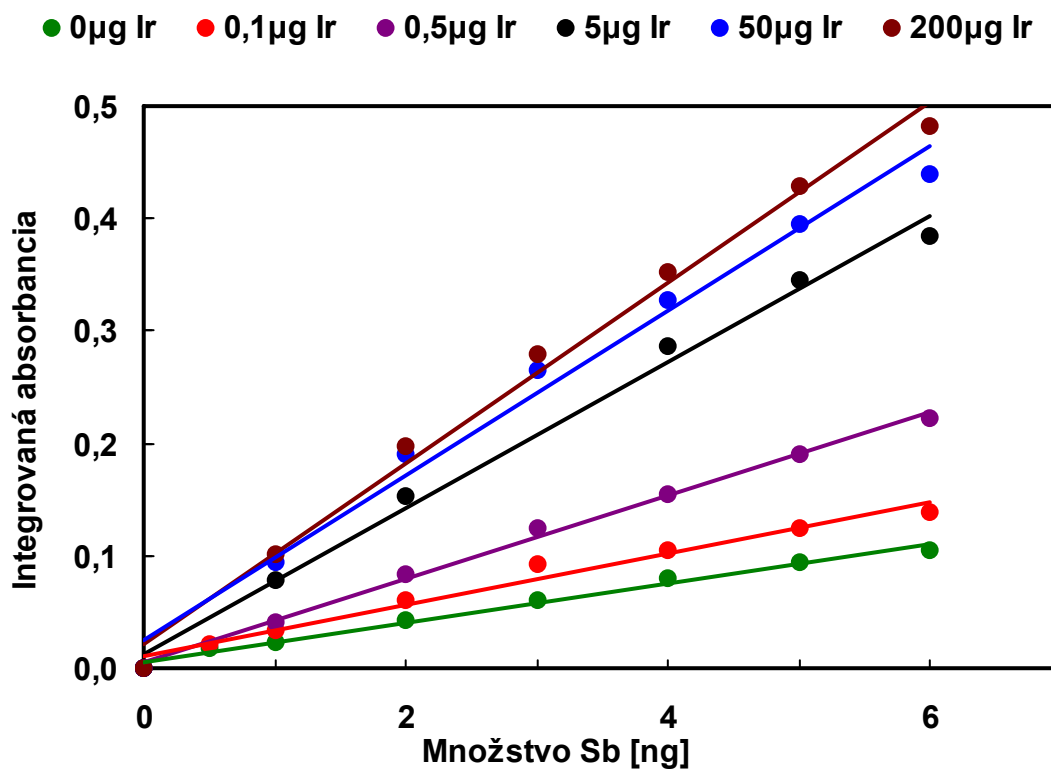
V prvom rade bolo potrebné preskúmať, ako ovplyvní prítomnosť modifikátora kolekciu antimónu na povrchu atomizačnej trubice a aké množstvo modifikátora (irídia) je potrebné na účinnú kolekciu antimónu za daných podmienok.

Pracovalo sa s roztokmi antimónu obsahujúcich 0.5 – 6 ng Sb v 100 µl roztoku. Z roztoku analytu bol vygenerovaný plynný hydrid, ktorý bol zavádzaný do atomizačnej trubice a zachytávaný na povrchu platformy pri teplote 400 °C. Experiment bol najprv uskutočnený s nemodifikovanou platformou a potom nasledovne s platformou modifikovanou rastúcim množstvom irídia. Z nameraných hodnôt absorpcií pre rôzne koncentrácie analytu, zaťaženie povrchu platformy antimónom, boli zostrojené kalibračné krivky charakterizujúce izotermy zachytávania.

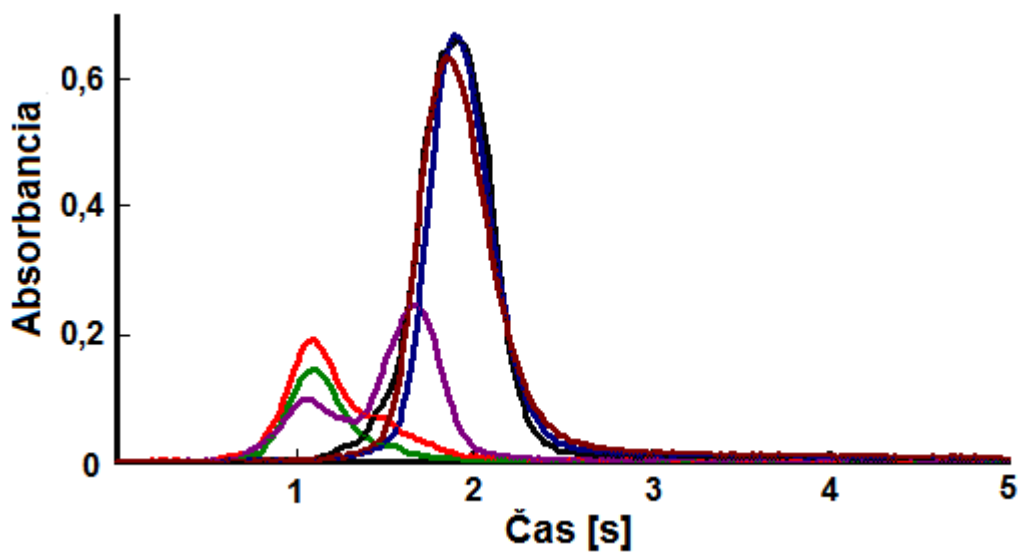
Permanentný modifikátor bol nanášaný na platformu v podobe roztoku vo viacerých krokoch s následným sušením. Použité množstvá modifikátora boli: 0,1; 0,5; 5; 50 a 200 µg Ir. Získané krivky pre analytické zaťaženie vykresľujú interakciu analytu s modifikovaným povrchom atomizátora (obrázok 82). S rastúcim množstvom modifikátora môžeme pozorovať nárast absorpcie pre dané množstvo analytu.

Obrázok 83 odzrkadľuje priebeh signálov pri kolekcii 3 ng antimónu na platforme s rozličnými množstvami irídia pri teplote kolekcie 400 °C a pri meraní na vlnovej dĺžke 217,6 nm. Kolekciu selénu na nemodifikovanej platforme znázorňuje zelený signál, ktorého maximum je výrazne posunuté k nižším časovým hodnotám. K atomizácii analytu dochádza skoro o sekundu skôr. Antimón je zrejme v tomto prípade viazaný na povrchu atomizátora slabšou väzbou ako na modifikovanej platforme. Červený signál ilustruje prípad zachytávania antimónu na platforme modifikovanej 0,1 µg irídia. Veľkosť signálu a poloha maxima píku jednoznačne poukazuje na to, že toto množstvo modifikátora nielenže nestačí na kompletne zachytenie antimónu, ale analyt je i v tomto prípade zachytený skoro výlučne v nestabilnej forme. Použitím 0,5 µg modifikátora sa dosiahne síce stabilnejšieho a účinnejšieho zachytenia antimónu ako v predošlých prípadoch, ale rozštiepený signál stále poukazuje na fakt, že pri danom množstve modifikátora je antimón zachytávaný vo dvoch formách. Viditeľný nárast účinnosti kolekcie antimónu bol pozorovaný pri jeho zachytávaní na platforme s 5 µg zvoleného modifikátora. Ďalšie zvyšovanie množstva modifikátora má už len malý vplyv na účinnosť zachytávania malého množstva analytu. Úmeru medzi množstvom zachyteného analytu pri nízkom zaťažovaní modifikovaného povrchu analytom znázorňuje lineárny priebeh závislostí na obrázku 82. Akákoľvek zmena schopnosti povrchu zachytávať analyt s rastúcim zaťažením by bola indikovaná odchýlkou od linearity. Linearita kalibračných kriviek v zvolenom koncentračnom rozsahu pri zvolenej vlnovej dĺžke analytu bola overená na základe predbežných experimentov s dávkovaním vodných roztokov.

Obrázok 84 zobrazuje postupnú stabilizáciu povrchu s narastajúcim množstvom modifikátora pri podstatne vyššom zaťažení povrchu platformy analytom. Analyt vo vyššom množstve, v rozsahu 0 až 80 ng, bol zachytávaný pri teplote 400 °C na modifikovanom povrchu a meraný pri menej citlivej analytickej línii na vlnovej dĺžke 212,7 nm. Priebeh signálov pri kolekcii 80 ng antimónu na platforme s rozličnými množstvami irídia ilustruje obrázok 85. Rozštiepený signál, zložený z dvoch pík, môžeme pozorovať pri nižších množstvách irídia.

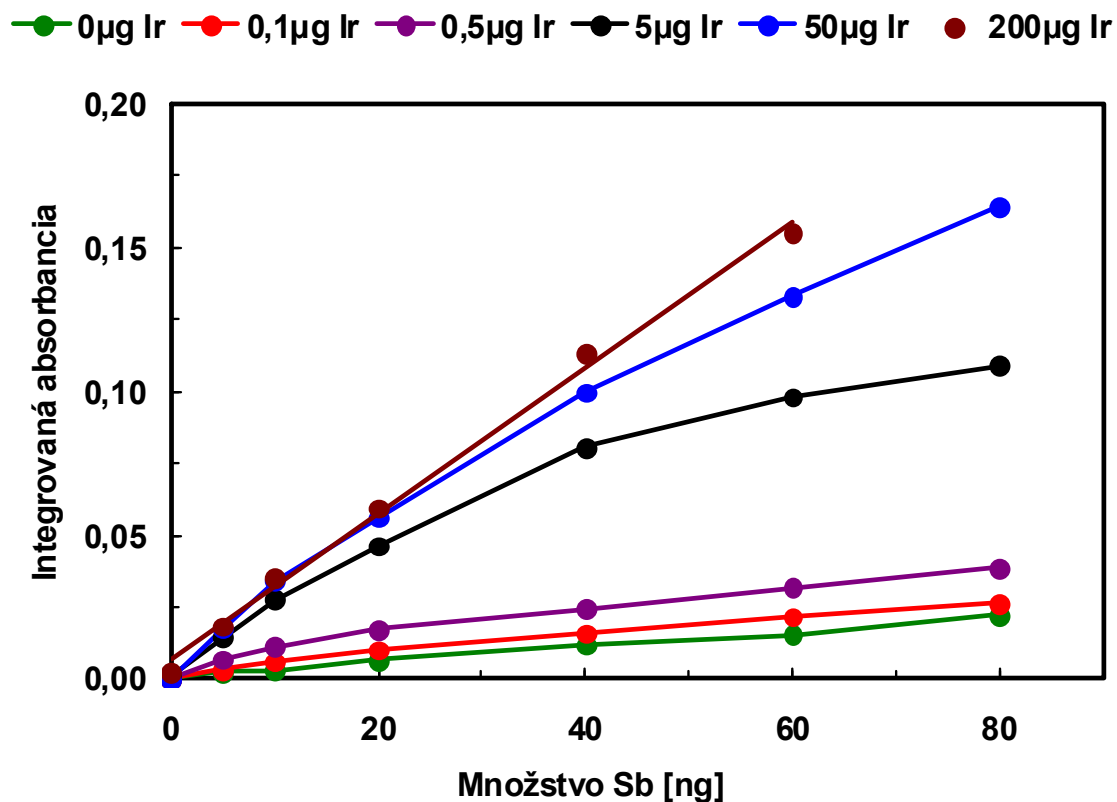


obrázok 82: Izotermy zachytávania Sb pre rozličné množstvá modifikátora, teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 217,6 nm.

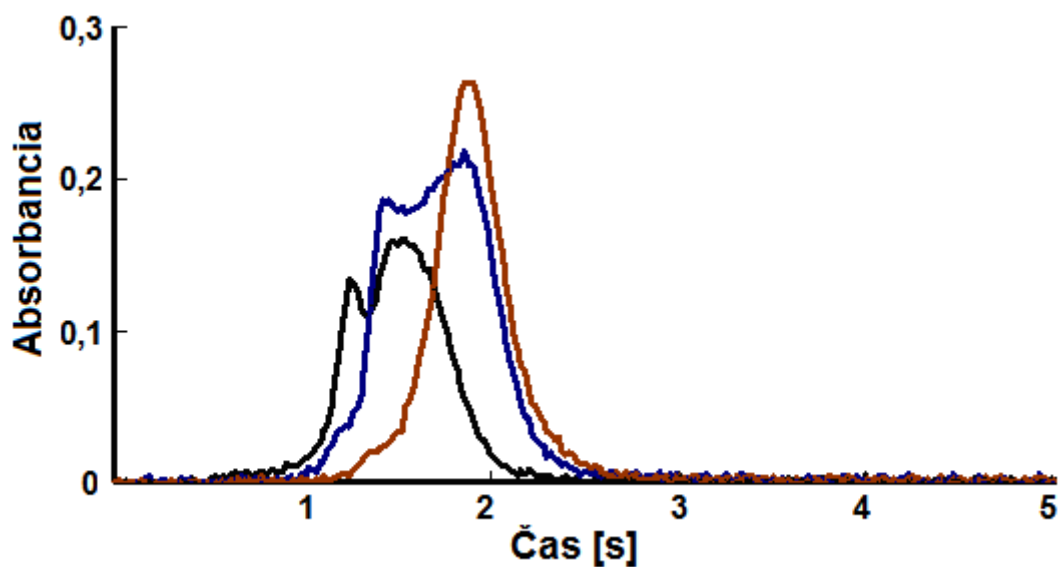


obrázok 83: Tvary signálov pri zachytávaní 3 ng Sb pre rozličné množstvá modifikátora, teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 217,6 nm.

● 0 μg Ir, ● 0.1 μg Ir, ● 0.5 μg Ir, ● 5 μg Ir, ● 50 μg Ir, ● 200 μg Ir



obrázok 84: Izotermny zachytávanie Sb pre rozličné množstvá modifikátora, teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 212,7 nm.



obrázok 85: Tvary signálov pri zachytávaní 80 ng Sb pre rozličné množstvá modifikátora, teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 212,7 nm.

● 5 μg Ir, ● 50 μg Ir, ● 200 μg Ir

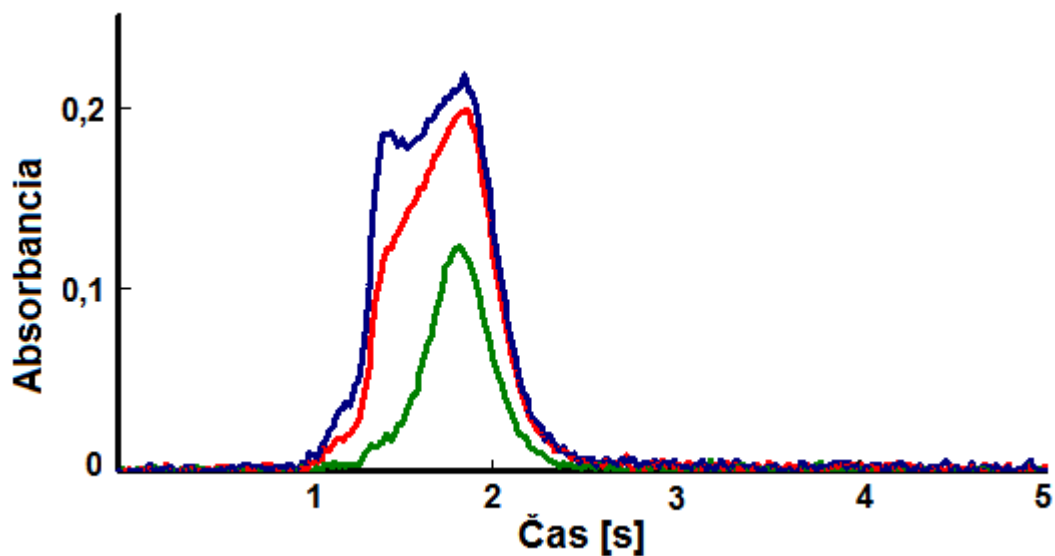
Čierny signál je vyobrazením kolekcie antimónu na platforme, na ktorej modifikáciu bolo použitých 5 μg irídia. Nedostatočné množstvo modifikátora, a teda nedostatočné množstvo aktívnych miest pre zachytenie daného kvanta antimónu je príčinou štiepenia signálu. Pík rozštiepeného signálu, ktorého maximum je posunuté k nižším časovým hodnotám, znázorňuje antimón zachytený na nemodifikovanej časti platformy alebo trubice, tzn. na grafitovom povrchu. Čas objavenia signálu je nižší, pretože táto forma antimónu je zachytená menej stabilne, a pôsobením atomizačnej teploty sa analyt uvoľňuje z povrchu o niekoľko desiatok milisekúnd skôr. Pík rozštiepeného signálu objavujúci sa ako druhý reprezentuje stabilnejšie zachytenú formu antimónu na modifikovanej platforme. S rastúcim množstvom modifikátora môžeme pozorovať nárast proporcií neskôr objavujúceho sa píku. Pri množstve modifikátora 200 μg dochádza výlučne k tvorbe teplotne stabilnejšej formy. So zvyšujúcim sa množstvom modifikátora očividne vzrastá počet aktívnych miest, ktoré sú potrebné pre stabilné zachytenie analytu. Pribeh izoteriem potvrdzuje, že so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora rastie kapacita povrchu pre zachytenie analytu. To sa prejavuje nárastom rozsahu lineárnej oblasti izoteriem s rastúcim množstvom modifikátora.

Obrázok 86 znázorňuje zachytávanie rôznych množstiev antimónu na platforme s 50 μg modifikátora. Toto množstvo irídia poskytuje dostatočný počet aktívnych miest na zachytenie 20 ng antimónu. Zvyšovaním množstva analytu sa signál štiepi, čo je dôsledkom nedostatočného množstva modifikátora pre zachytenie daného kvanta antimónu v stabilnejšej forme.

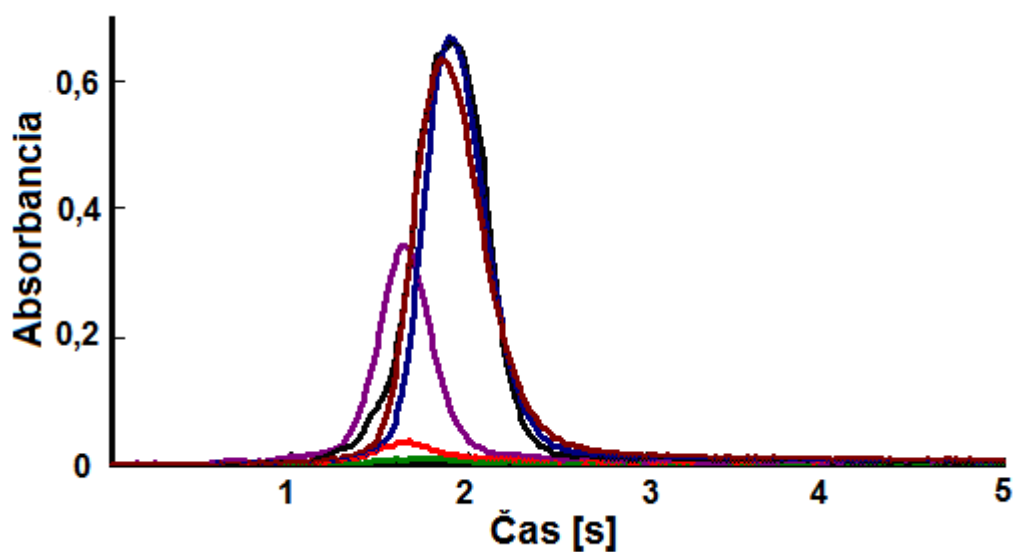
Pribeh signálov po kolekcii 3 ng antimónu pri teplote 900 °C znázorňuje obrázok 87. Analyt bol zachytávaný na povrchu grafitovej platformy, modifikovanej rôznymi množstvami irídia. Pri teplote kolekcie 900 °C nedochádza ku zachytávaniu antimónu na grafitovom - nemodifikovanom povrchu (pík s maximom pri nižších časových hodnotách nepozorujeme). S rastúcim množstvom modifikátora rastie i množstvo zachyteného analytu. Dôvodom je pevnejšia väzba analytu na povrchu modifikovaného grafitového atomizátora. Na kompletne zachytenie antimónu pri teplote kolekcie 900 °C postačuje 5 μg irídia pri zaťažovaní v analytickom rozsahu koncentrácií.

Z výsledkov experimentu vyplýva, že interakcia modifikátora a analytu zabraňuje vyparovaniu sa analytu počas kroku kolekcie. Modifikátor stabilizuje analyt v atomizátore tvorbou termicky stabilnej zlúčeniny, takže je možné použiť i vyššie teploty v kroku zachytávania analytu na platforme, ako taktiež ukazuje vyrovnaný priebeh teplotnej závislosti (obrázok 88). Pri nízkom množstve modifikátora prebieha zachytávanie s maximom pri 600 °C pravdepodobne mechanizmom rozkladu hydridu antimónu, pričom pri teplotách pod 600 °C nedochádza k dostatočne rýchlemu rozkladu a zachytávaniu, a pri teplotách nad 600 °C sa po rozklade hydridu stráca antimón z atomizátora bez zachytávania. Pri vyšších množstvách modifikátora a nízkych teplotách irídium katalyticky rozkladá hydrid a súčasne zachytáva antimón do stabilnejšej formy.

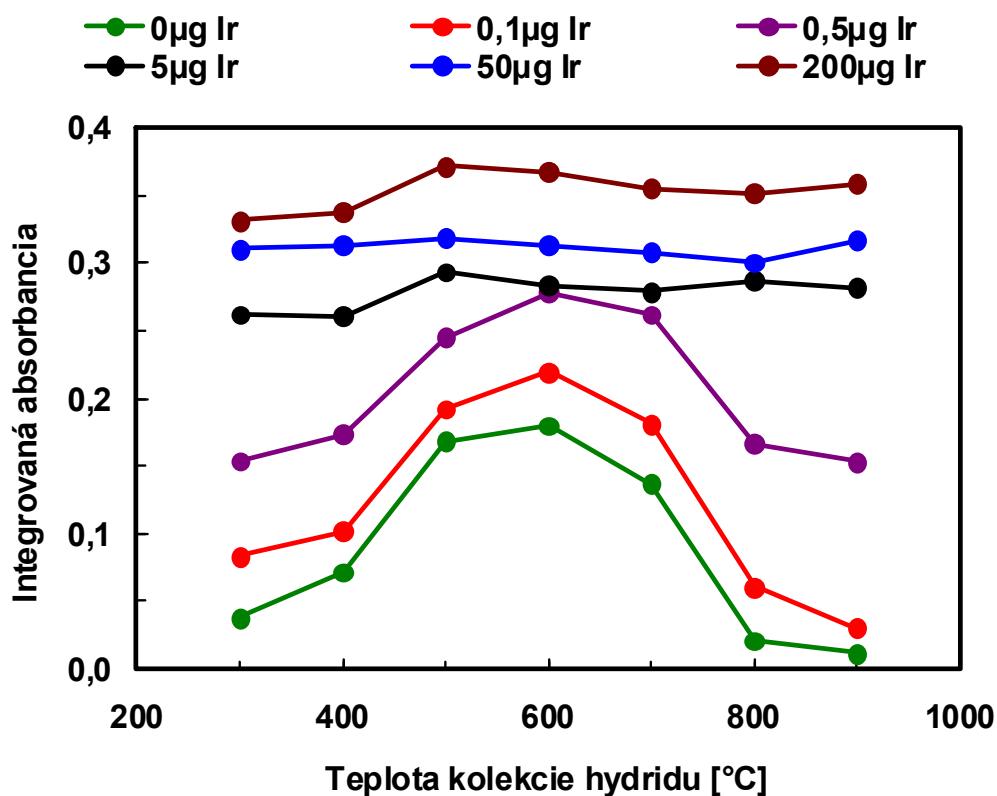
Ďalším dôležitým poznatkom, vyplývajúcim z výsledkov experimentu, je fakt, že množstvo zachyteného analytu rastie so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora až do 200 μg Ir, kedy je pri vysokom zaťažení povrchu platformy antimónom koncentračná závislosť takmer lineárna (obrázok 84). To indikuje minimálny vplyv zaťažovania povrchu na výťažok zachytávania analytu. Kapacita povrchu pre zachytenie analytu je relatívne vysoká a postačujúca pre praktické použitie a stanovenie tohto analytu na stopovej úrovni.



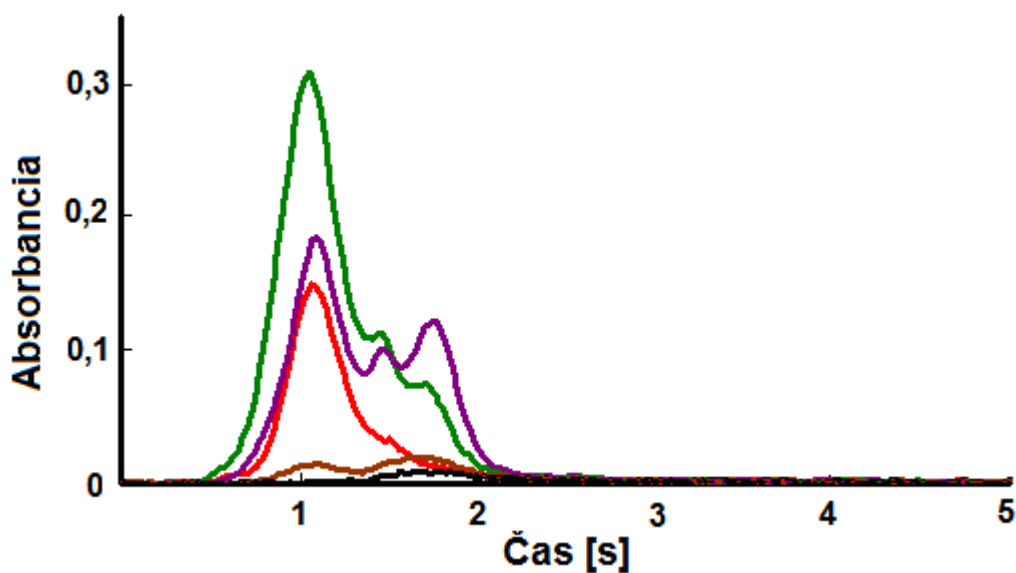
obrázok 86: Tvary signálov pre rôzne množstvá antimónu,
50 µg Ir, teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 212,7 nm
● 20 ng Sb, ● 60 ng Sb, ● 80 ng Sb



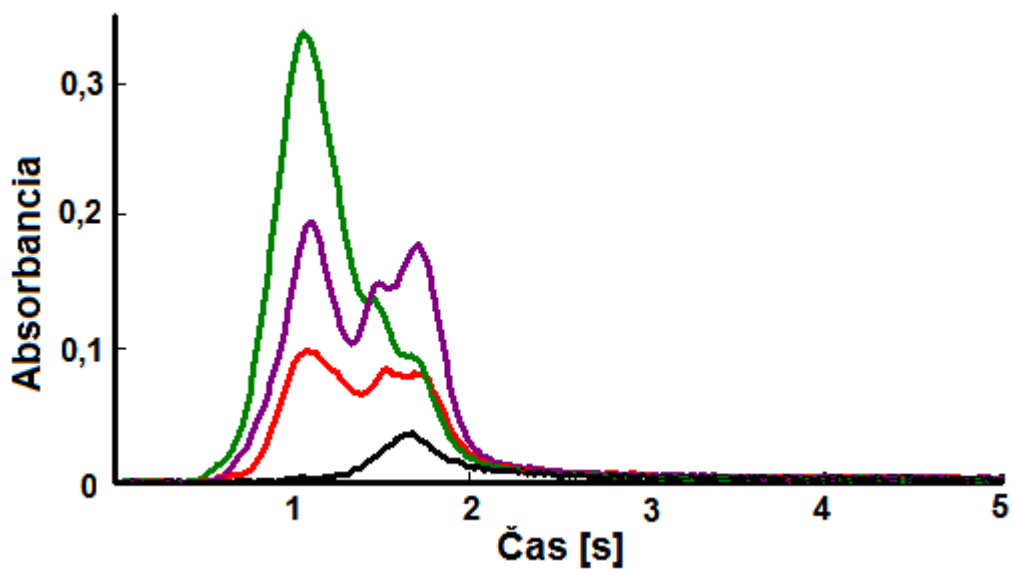
obrázok 87: Tvary signálov pri zachytávaní 3 ng Sb pre rozličné množstvá modifikátora,
teplota kolekcie 900 °C, vlnová dĺžka 217,6 nm.
● 0 µg Ir, ● 0,1 µg Ir, ● 0,5 µg Ir, ● 5 µg Ir, ● 50 µg Ir, ● 200 µg Ir



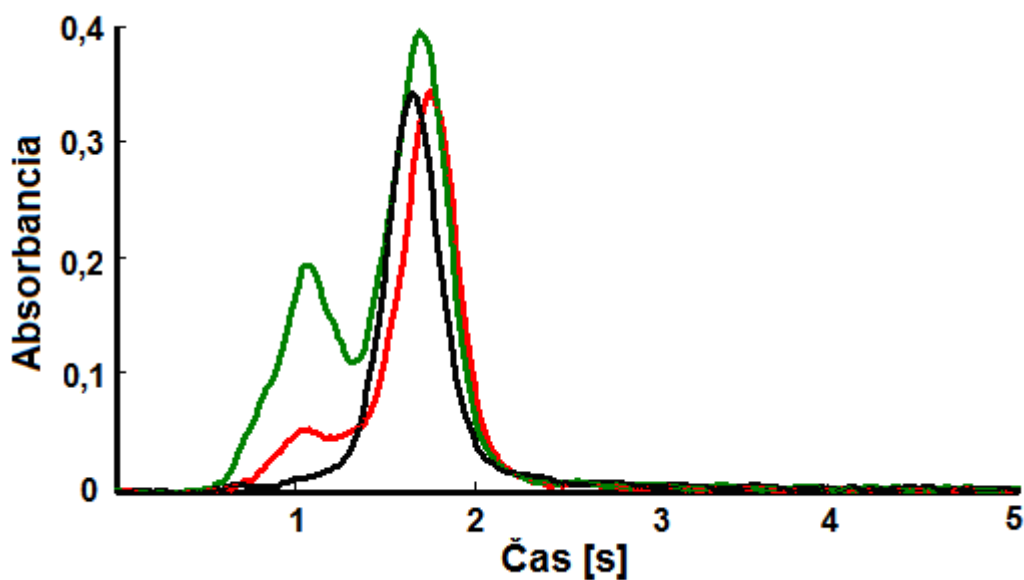
obrázok 88: Krivky kolekcie antimónu (3 ng Sb) pre rozličné množstvá modifikátora, vlnová dĺžka 217,6 nm



obrázok 89: Tvary signálov pri zachytávaní 3 ng Sb pri rozličných teplotách, vlnová dĺžka 217,6 nm, modifikátor 0 µg Ir



obrázok 90: Tvary signálov pri zachytávaní 3 ng Sb pri rozličných teplotách, vlnová dĺžka 217,6 nm, modifikátor 0,1 µg Ir
 ● 400 °C, ● 600 °C, ● 700 °C, ● 900 °C



obrázok 91: Tvary signálov pri zachytávaní 3 ng Sb pri rozličných teplotách, vlnová dĺžka 217,6 nm, modifikátor 0,5 µg Ir
 ● 400 °C, ● 600 °C, ● 900 °C

6.2.2. Sledovanie vplyvu teploty na účinnosť zachytávania

Teplota by mohla ovplyvňovať nielen procesy v plynnej fáze atomizátora, ale i interakcie analytu s povrchom grafitovej platformy, či modifikátora. Sledovanie teploty v kroku kolekcie analytu prispelo ku komplexnejšiemu posúdeniu účinnosti zachytávania analytu na modifikovanom povrchu.

Z roztoku antimónu o objeme 100 μl obsahujúcom 3 ng Sb bol vygenerovaný hydrid, ktorý bol vnášaný do grafitovej trubice pri rôznych teplotách atomizátora. Rozmedzie použitých teplôt kolekcie bolo 300 °C až 900 °C. Obrázok 88 ilustruje namerané krivky kolekcie analytu pre rozličné množstvá modifikátora 0; 0,1; 0,5; 5; 50 a 200 μg Ir.

Podobne ako izotermy i závislosti integrovanej absorbancie na teplote kolekcie dokazujú, že so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora rastie kapacita povrchu pre zachytenie antimónu. Krivky kolekcie antimónu pre množstvá modifikátora do 0,5 μg dosahujú najvyššie hodnoty absorbancie pri teplote 600 °C. Pri tejto teplote je teda dosahovaná maximálna účinnosť kolekcie antimónu. Z obrázka 88 je zrejmé, že za použitia vyšších množstiev modifikátora účinnosť zachytenia antimónu nezávisí na teplote kolekcie.

Obrázok 89 odzrkadľuje tvary signálov pri zachytávaní 3 ng antimónu na grafitovej platforme bez modifikátora pri rozličných teplotách. Signály sú rozštiepené, maximá sú posunuté k nižším časovým hodnotám, pri teplotách 800 a 900 °C pozorujeme nízke hodnoty absorbancie. Pridávaním modifikátora dochádza k postupnému preskupeniu zachyteného analytu v prospech stabilnejšej formy analytu (obrázok 90, 91). Tvary signálov antimónu zachyteného na platforme s 5 μg modifikátora už nie sú rozštiepené a pri postupnom pridávaní modifikátora je pozorovaný nárast absorbancie. Všetky tieto faktory potvrdzujú už spomenutú hypotézu, že modifikátor vytvára potrebné aktívne miesta na kolekciu analytu a stabilizuje analyt tvorbou termicky stabilných zlúčenín.

6.2.3. Interferencie

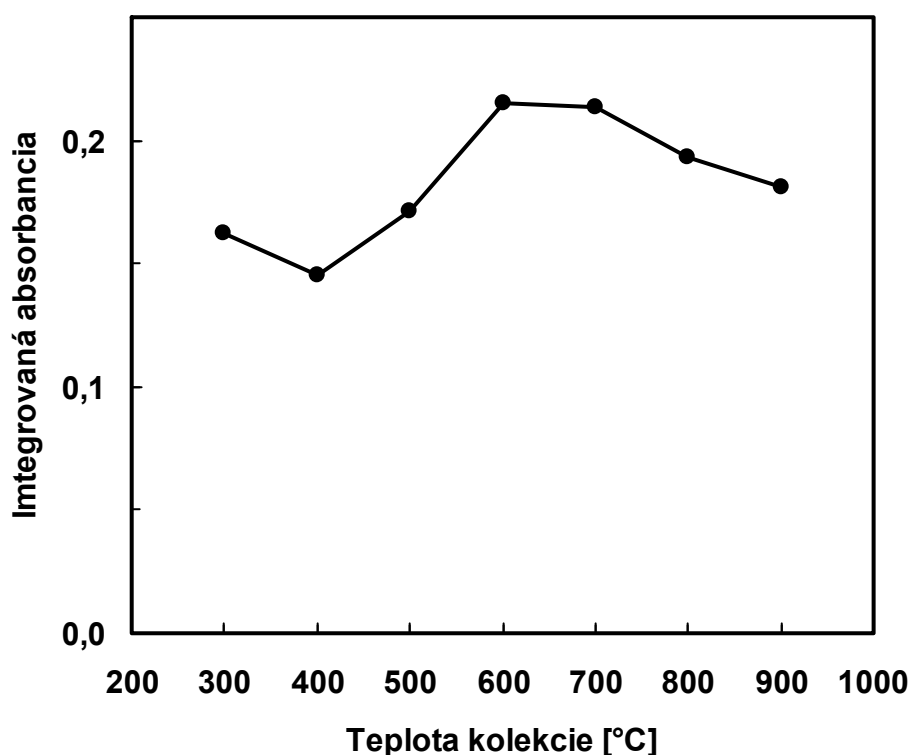
6.2.3.1. Sledovanie vplyvu teploty na účinnosť zachytávania v prítomnosti interferentu

Významnou súčasťou štúdie vzájomných interferencií bolo sledovanie vplyvu teploty na účinnosť kolekcie analytu v prítomnosti interferentu. Teplota môže veľkou mierou pôsobiť na reakcie analytu a interferentu vo vnútri atomizátora a tiež výrazne vplyvať na ich interakciu s povrchom modifikátora.

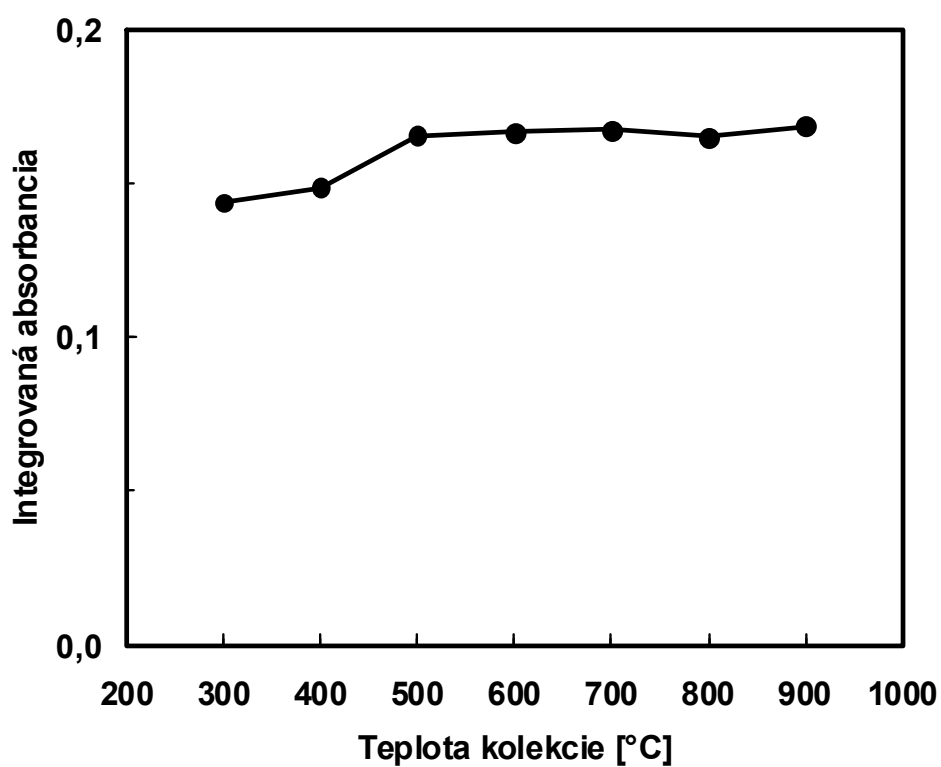
Študovaný bol vplyv teploty na kolekciu antimónu v prítomnosti interferentu arzénu, bizmutu a selénu. Pre jednotlivé experimenty boli zvolené teploty v rozmedzí 300 °C až 900 °C. Na základe výsledkov zmienených v predošlej kapitole bolo na modifikáciu platformy atomizátora použitých 200 μg irídia.

Pri súčasnej kolekcii 3 ng antimónu a 1 μg arzénu dochádza vplyvom vyšších teplôt k miernemu nárastu absorbancie analytu. Krivka závislosti integrovanej absorbancie signálu antimónu na teplote má za prítomnosti arzénu mierne stúpajúci trend (obrázok 92). Výsledkom experimentálneho pozorovania vplyvu teploty na súčasnú kolekciu antimónu (3 ng Sb) a selénu (1 μg Se) je krivka závislosti integrovanej absorbancie signálu analytu na teplote, zobrazená na obrázku 93. Podľa tvaru krivky teplota nemá významný vplyv na súčasné zachytávanie selénu a antimónu. Podobný výsledok zaznamenáva obrázok 94, ilustrujúci vplyv teploty na účinnosť zachytávania analytu pri súčasnej kolekcii 3 ng antimónu

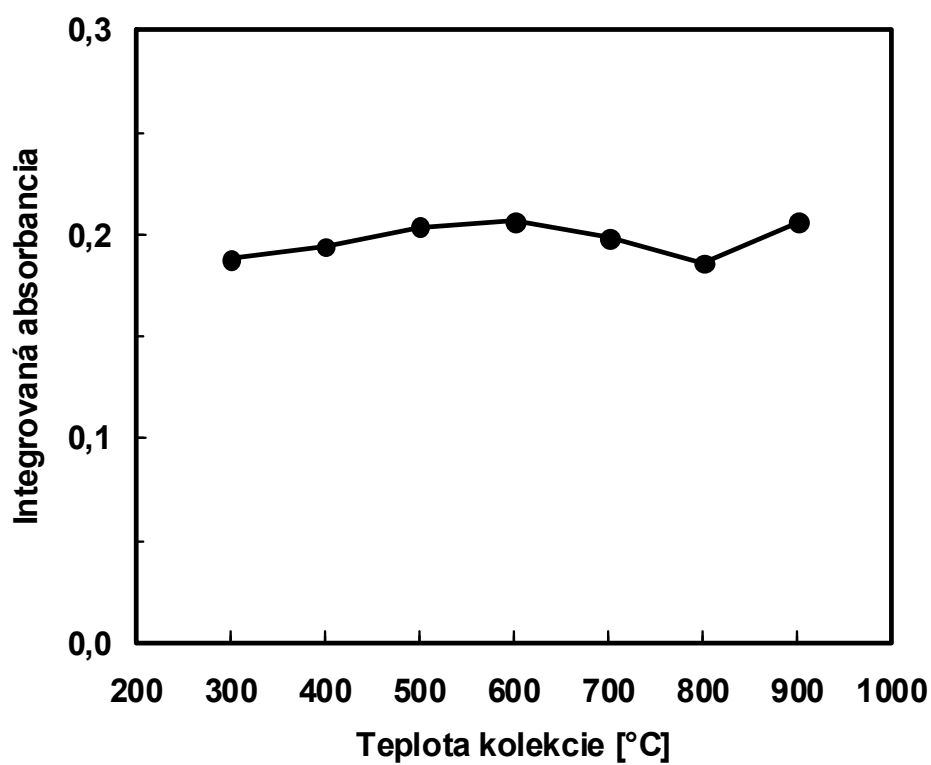
a 3 μg bizmutu. Píky antimónu si v prítomnosti všetkých troch interferentov zachovávajú svoj tvar, nedochádza k ich posunu ani štiepeniu, ako tomu bolo v prípade vplyvu interferentov na signál analytu selénu (viď. kap. 6.1.4.1). Mierne nižšie signály odpovedajúce nízkym teplotám zachytávania sú pravdepodobne vyvolané výraznejším vplyvom interferentu v procesoch zachytávania katalyzovaných modifikátorom na povrchu platformy ako v plynnej fáze za vyšších teplôt, ako dokazujú výsledky v nasledujúcej kapitole (napr. pre interferujúci arzén).



obrázok 92: Vplyv arzénu (3 μg As) na kolekciu antimónu (3 ng Sb) v závislosti na teplote.



obrázok 93: Vplyv selénu (1 µg Se) na kolekciu antimónu (3 ng Sb) pri rozličných teplotách



obrázok 94: Vplyv bizmutu (3 µg Bi) na kolekciu antimónu (3 ng Sb) pri rozličných teplotách

6.2.3.2. Sledovanie vplyvu množstva interferentu na účinnosť zachytávania analytu

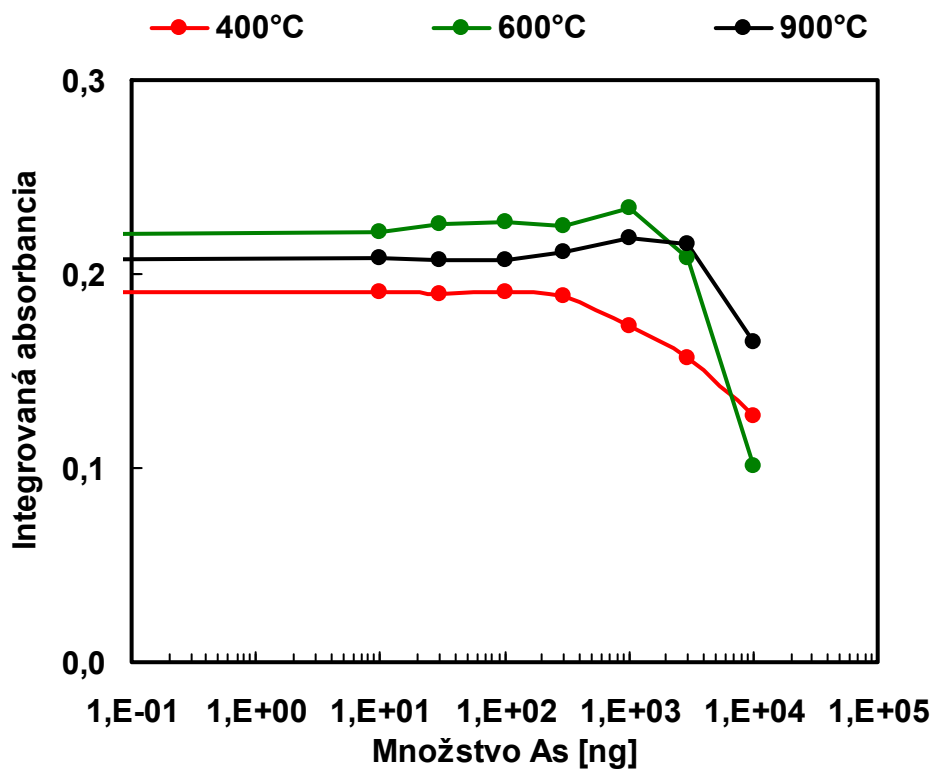
Ďalším krokom pri štúdiu vzájomných interferencií hydridotvorných prvkov bolo porovnanie vplyvu rôznych množstiev interferentu pri zachytávaní 3 ng antimónu na modifikovanom povrchu atomizátora. V tomto kroku bolo dôležité preskúmať, aké množstvo súčasne generovaného interferentu je tolerovateľné pri kolekcii antimónu.

Pozorovaný bol vplyv rôznych množstiev arzénu, bizmutu a selénu na efektivitu zachytávania antimónu. Analyt a interferent boli generované v rovnakom čase a ich hydridy boli súčasne zavádzané do atomizátora s modifikovanou platformou. Teploty kolekcie zvolené pre tento experiment boli 400, 600 a 900 °C. Na modifikáciu atomizačnej trubice bolo použitých 200 µg irídia. Toto množstvo modifikátora bolo zvolené na základe predchádzajúcich experimentov, ktoré ukázali, že takto modifikovaná platforma je jednak odolná voči potenciálnym interferenciám pri kolekcii analytu, a jednak má dostatočnú kolekčnú kapacitu. Interferenty boli aplikované v rozsahu 0 až 10 µg.

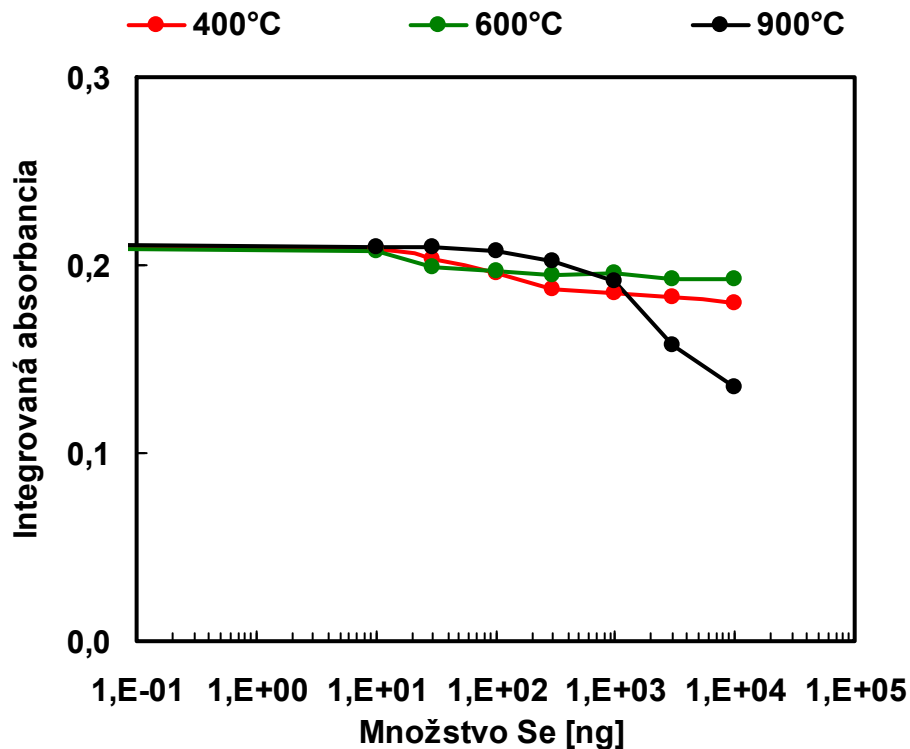
Obrázok 95 znázorňuje prípad súčasného generovania a kolekcie antimónu a arzénu na modifikovanom povrchu platformy. Krivky pre všetky teploty majú klesajúci charakter. Za interferenciu možno pokladať zmeny integrálov signálov nad 10 % z celkovej hodnoty absorpcie. Pri teplote 400 °C spôsobuje interferenciu 1 µg arzénu, pri teplote 600 °C dochádza za daných podmienok k poklesu absorpcie pôsobením 3 µg arzénu a pri teplote 900 °C interferuje pri súčasnom zachytávaní antimónu a arzénu 10 µg interferentu. Tvary signálov sa s teplotou a množstvom interferentu nemenia. Z termodynamických výpočtov vyplýva, že s množstvom arzénu narastá na úkor SbO(g) množstvo špecie SbAs(g) . Prípad súčasného generovania a kolekcie antimónu a selénu na modifikovanom povrchu platformy ukazuje obrázok 96. Pri teplotách 400 °C a 600 °C spôsobuje selén pokles absorpcie v množstve nad 300 ng. Vplyvom rôznych množstiev interferentu a rôznych teplôt signály nemenia svoj tvar ani nie sú rozštiepené. Pri teplote kolekcie 900 °C dochádza k poklesu absorpcie až vplyvom selénu v množstvách nad 1 µg.

Bizmut na rozdiel od predošlých prípadov výrazne neovplyvňuje zachytávanie antimónu na povrchu modifikovanom irídiom. Výsledky experimentov pre teploty 400, 600 a 900 °C ilustruje obrázok 97. Pík antimónu si v prítomnosti bizmutu zachováva svoj tvar, nedochádza k jeho posunu ani štiepeniu (obrázok 98).

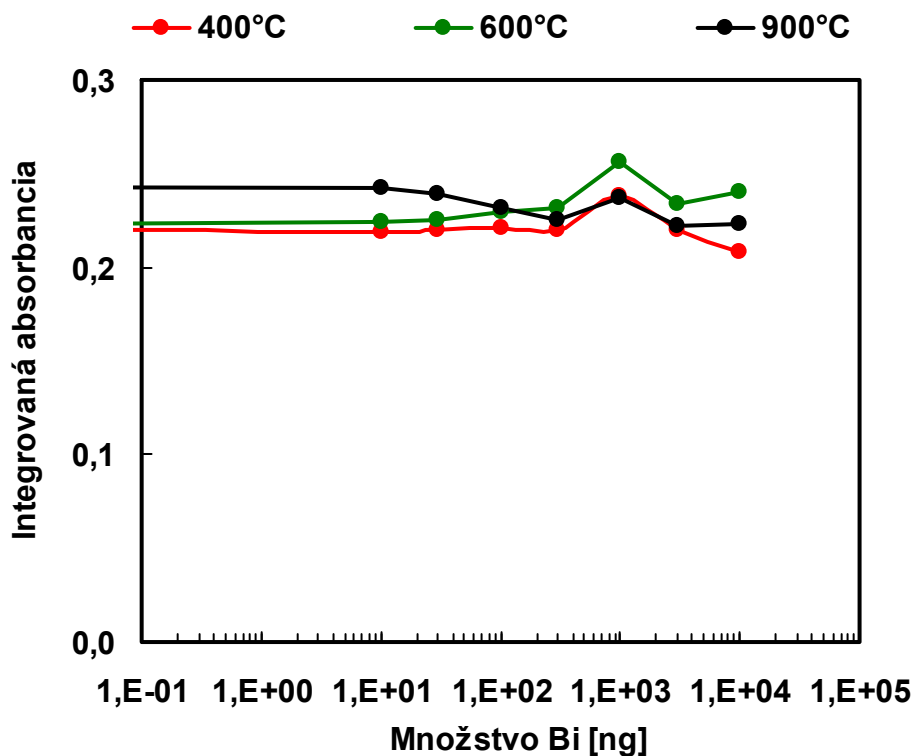
Chovanie antimónu je v súlade s hypotézou mechanizmu zachytávania a interferencií prezentovaných v kapitole o seléne. Modifikátor na povrchu platformy atomizátora vytvára určitý počet aktívnych miest pre zachytávanie hydridov analytu a interferentu. V priestore atomizátora sa pri súčasnej kolekcii analytu a interferentu nachádza veľké množstvo častíc, ktoré by mohli obsadiť tieto aktívne miesta na povrchu platformy. Keďže množstvo interferentu prevyšuje množstvo analytu o tri poriadky, je veľmi pravdepodobné, že aktívne miesta obsadzujú práve častice interferentu. Nezachytený analyt, ktorý ostáva v priestore atomizátora v plynnej fáze uniká účinkom vysokých teplôt z atomizátora. Tieto straty sú zaznamenané v podobe zníženia signálu. Antimón vykazuje podľa termodynamických výpočtov značnú afinitu voči kyslíku a je teda v prítomnosti interferentu minimálne ovplyvňovaný. Modifikáciu plynnej fázy kyslíkom nie je potrebné prevádzať. To potvrdili doplnujúce experimenty s prídavkom kyslíka (vzduchu) do plynnej fázy až do stechiometrického pomeru voči chemicky generovanému vodíku. Metóda prídavku štandardu dostatočne koriguje prípadné vplyvy interferentu.



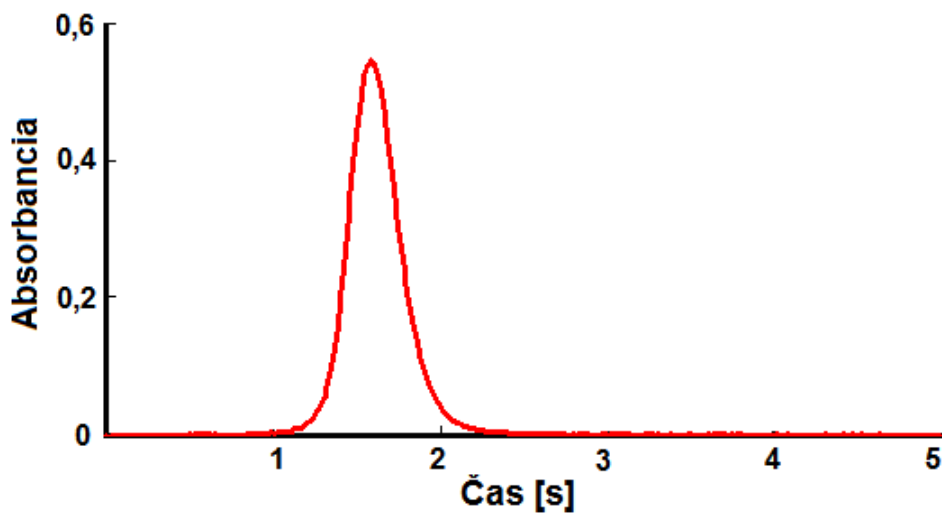
obrázok 95: Vplyv rôznych množstiev arzénu na kolekciu antimónu pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu a interferentu



obrázok 96: Vplyv rôznych množstiev selénu na kolekciu antimónu pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu a interferentu



obrázok 97: Vplyv rôznych množstiev bizmutu na kolekciu antimónu pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu a interferentu



obrázok 98: Príklad signálu antimónu ukazujúceho vplyv arzénu, selénu, bizmutu na kolekciu antimónu pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu (3 ng Sb) a interferentu (0,03 μ g Bi – vzorový pík).

Teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 217,6 nm, modifikátor 200 μ g Ir.

7. ZÁVER

Vplyvom človeka dochádza k znečisťovaniu životného prostredia, predovšetkým jeho základných zložiek – vody, pôdy a ovzdušia. Vzhľadom k toxickým, ale i esenciálnym vlastnostiam prvkov tvoriacich prchavé hydridy má ich stanovenie nesmierny význam.

Hlavným predmetom záujmu tejto dizertačnej práce bolo získať nové poznatky o vzájomných interferenciách hydridotvorných prvkov; arzenu, antimónu, bizmutu a selénu; v plynnej fáze pri zachytávaní analytu na modifikovanej platforme grafitovej trubice a na základe získaných výsledkov nájsť možnosti ich potlačenia.

Podrobné sledovanie vplyvu modifikátora na účinnosť zachytávania analytu (selénu a antimónu) pri rôznych zaťaženiach povrchu atomizátora vlastným prvkom ukázalo, že interakcia analytu s modifikátorom podstatne zvyšuje výťažok zachytávania analytu počas kroku kolekcie. Modifikátor stabilizuje analyt v atomizátore tvorbou termicky stabilnej zlúčeniny, takže je možné použiť i vyššie teploty v kroku zachytávania analytu na platforme. Množstvo zachyteného analytu rastie u oboch skúmaných analytov so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora až do 200 µg irídia. Kapacita povrchu pre zachytenie analytu je relatívne vysoká a postačujúca pre praktické použitie a stanovenie selénu i antimónu na stopovej úrovni.

Maximálna účinnosť zachytenia selénu je dosahovaná pri teplotách 300 – 400 °C alebo 800 – 900 °C. Pri teplote 600 °C je pozorovaný výrazný pokles absorbancie u všetkých použitých množstiev modifikátora. Naopak antimón je zachytávaný s maximálnou účinnosťou pri teplote 600 °C, avšak len pre množstvá modifikátora do 0,5 µg. Za použitia vyšších množstiev modifikátora účinnosť zachytenia antimónu nezávisí na teplote kolekcie.

Na posúdenie vzájomných interferencií hydridotvorných prvkov v plynnej fáze bol použitý dvojkanálový systém na generovanie hydridov, ktorý zabezpečil oddelené generovanie hydridov analytu a interferentu, a ich súčasné alebo postupné vnášanie do vnútra atomizátora.

Na základe literárnych údajov, termodynamických výpočtov a získaných poznatkov o prejavoch vzájomných interferencií v tejto štúdii bola sformulovaná hypotéza o mechanizme zachytávania hydridov v grafitovom atomizátore. V rozmedzí teplôt 300 °C až 900 °C sú pozorované dva mechanizmy kolekcie hydridu na modifikovanom povrchu.

Plynná fáza vo vnútri tepelne vyhrievanej grafitovej trubice obsahuje okrem iných zložiek i chemicky generovaný vodík a stopy kyslíka. Za katalýzy kovového irídia reagujú vodík a kyslík pri teplotách pod 600 °C za vzniku vodíkových radikálov. Prchavé hydridy analytu, privádzané do vyhrievanej grafitovej trubice atomizátora pomocou tepelne izolovanej kremennej kapiláry, reagujú na povrchu modifikátora s voľnými vodíkovými radikálmi za vzniku medziproduktu rozkladu hydridu, ktorý je následne zachytávaný na povrchu atomizátora chemisorpciou. V závislosti na množstve modifikátora môžu byť pri nízkych teplotách pozorované rôzne formy zachyteného analytu, termolabilnejšie polyatomické formy analytu, a v prítomnosti interferentu i polyatomické častice interferentu obsahujúce viazaný analyt, a termostabilnejšie formy analytu viazané na modifikátor. Obmedzené množstvo vodíkových radikálov spôsobuje, že hydridy analytu a interferentu sa nedostatočne rozkladajú, a preto atómy interferentu aglomerujú do polyatomických špecií, ktoré tvoria na povrchu menej stabilnú fázu sčasti zachytávajúcu i atómy analytu. Z disociačných (vázbových) energií vyplýva, že analyt je prichytený na modifikátor pevnejšou väzbou, a že sa behom atomizačného kroku uvoľňuje neskôr než analyt viazaný slabšími silami. Preto sa interferencie prejavujú štiepením signálov na dve časti, pričom prvá časť pripomína chovanie

samotného analytu na nemodifikovanom povrchu. Štiepenie signálov selénu je pozorovateľné nielen v prítomnosti arzénu, ale i bizmutu, ktorého polyatomické špécie sú prchavejšie ako arzénové, a preto je štiepenie signálu selénu v prítomnosti bizmutu výraznejšie. Vďaka vysokej afinite antimónu ku kyslíku, a tak konverzii Sb na SbO, je tvorba polyatomických špecií antimónu nízka, a preto sa štiepenie signálov selénu výrazne neprejavuje.

Mechanizmus zachytávania analytu na modifikovanom povrchu grafitovej platformy pri teplotách nad 600 °C je založený na interakcii hydridu analytu s vodíkovými radikálmi, produkovanými samovoľne bez katalýzy, v dostatočnom množstve, rýchlou reakciou vodíka a kyslíka. K reakcii dochádza v plynnej fáze nad povrchom platformy. Produkt rozkladu hydridu je následne zachytený na povrchu platformy. Vyššia teplota zachytávania spôsobuje, že kolekcia analytu na platforme bez modifikátora je neúspešná, pretože prchavé formy analytu nie sú dostatočne stabilizované a analyt uniká z atomizátora. Vzájomné interferencie prchavých hydridov pri ich kolekcii na platforme modifikovanej irídiom sa pri teplote nad 600 °C taktiež prejavujú znížením signálu analytu. Hydridy oboch skúmaných prvkov reagujú s vodíkovými radikálmi a vytvorené medziprodukty sú zachytené na irídiu. Obmedzený počet vodíkových radikálov a vysoká koncentrácia hydridov oboch prvkov v plynnej fáze atomizátora spôsobuje, že nie všetky hydridy zreagujú za vzniku foriem analytu, či interferentu, ktoré sú schopné sa zachytiť proporcionálne ich koncentrácii na modifikovanom povrchu. Nezachytený analyt spolu s interferentom ostáva v priestore atomizátora v plynnej fáze a následne uniká z atomizátora. Tieto straty sú zaznamenané v podobe zníženia signálu.

Podľa termodynamických výpočtov, ktoré boli spracované za účelom posúdenia možných vzájomných interferencií v plynnej fáze, by sa v plynnej fáze mali vyskytovať polyatomické špécie arzénu pri teplotách pod 600 °C (tetraatomické špécie) a polyatomické špécie bizmutu pri teplote okolo 800 °C (dvojomolekulové špécie). Antimón, ktorý vykazuje veľmi silnú afinitu ku kyslíku, sa už za prítomnosti stopového množstva kyslíka (0,03 ml min⁻¹) viaže prevažne do monooxidickej formy, a preto by malo byť zastúpenie polyatomických špecií antimónu pri teplotách pod 600 °C výrazne nižšie, ako je tomu v prípade arzénu a bizmutu, a to i pri maximálnom zaťažení interferentom. Termodynamické výpočty ďalej poukazujú na to, že po zvýšení koncentrácie kyslíka v zmesi za podstechiometrických podmienok voči generovanému vodíku by mali byť polyatomické špécie arzénu, bizmutu a antimónu prevedené na príslušné oxidy.

Poznanie predošlých súvislostí vedie k záveru, že zvýšenie množstva vznikajúcich voľných vodíkových radikálov by mohlo odstrániť interferenciu pokiaľ sa nezmení kvalita povrchu, na ktorom dochádza k zachytávaniu. Experimentálne bolo preukázané, že pridávaním kyslíka do nosného plynu (argónu) v podstechiometrickom množstve voči chemicky generovanému vodíku vo veľkej miere vedie k potlačeniu popísaných interferencií, a tým sa potvrdzuje i uvedená hypotéza o mechanizmoch zachytávania a interferencií.

Prídavkom vzduchu (kyslíka) v podstechiometrickom množstve voči chemicky generovanému vodíku je možné jednoducho redukovať interferenciu As, Bi a popr. Sb, prejavujúcu sa výrazným chvostovaním a štiepením signálov selénu. Metoda prídavkov štandardu potom eliminuje závislosť signálu selénu na koncentrácii interferentu, popr. koncentrácii kyslíka v plynnej fáze.

Chovanie antimónu je v súlade s hypotézou o mechanizme zachytávania a interferencií pre selén. Modifikátor na povrchu platformy atomizátora vytvára určitý počet aktívnych miest pre zachytávanie hydridov analytu a interferentu. Nezachytený analyt, ktorý ostáva v priestore atomizátora v plynnej fáze uniká účinkom vysokých teplôt z atomizátora. Tieto straty sú

zaznamenané v podobe zníženia signálu. Antimón vykazuje podľa termodynamických výpočtov značnú afinitu voči kyslíku a je teda v prítomnosti interferentu minimálne ovplyvňovaný. Modifikáciu plynnej fázy kyslíkom nie je potrebné prevádzať. Potvrdili to i doplňujúce experimenty s prídavkom kyslíka do plynnej fázy až do stechiometrického pomeru voči chemicky generovanému vodíku. Metódou prídavkov štandardu sa dosiahne dostatočná korekcia prípadných vplyvov interferentu.

Poznanie mechanizmu vzájomných interferencií hydridotvorných prvkov vedie k zvýšeniu robustnosti metódy stanovenia stopových množstiev významných esenciálnych (Se) a toxických prvkov (As, Sb) a zároveň k eliminácii, či prevencii týchto interferencií modifikáciou plynnej fázy prídavkom podstechiometrického množstva kyslíka voči chemicky generovanému vodíku.

8. PREHLAD LITERATÚRY

1. Bencko, V., Cikrt, M., Leuer, J.: *Toxické kovy v životnom a pracovnom prostredí človeka*. Praha: Grada Publishing, 1995, pp. 77-91.
2. Hronec, O.: *Exhaláty, pôda – vegetácia*. Bratislava: TOP s.r.o. Prešov a Slovenská poľnohospodárska a potravinárska komora, 1996, pp. 46-49.
3. Léonard, A.: *Arsenic, Merian E. (ed): Metals and Their compounds in the environment*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1991.
4. Jindřichová, J.: *Co má vědět pracující při práci s arsenem a jeho solemi*. Hradec Králové: Krajské ústředí zdravot. Osvěty, 1960.
5. National Institute for occupational safety and health: *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS)* [online]. Poslední revize 10.1.2008 [cit.2009-03-04]. Dostupné z: <http://www.cdc.gov/niosh/rtecs/>
6. Filella, M., Belzile, N., Yu-Wei Chen: Antimony in the environment. *Earth Science Reviews*, 2002, vol. 57, pp. 125-176.
7. Bencko, V., Cikrt, M., Leuer, J.: *Toxické kovy v životnom a pracovnom prostredí človeka*. Praha: Grada Publishing, 1995, pp. 67-73.
8. Fowler, B.A., Goering, P.L.: *Antimony, Merian E. (ed): Metals and Their compounds in the environmen*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1991.
9. Farkašovská, I.: *Písomná práca ku dizertačnej skúške*. Bratislava, 1998, pp. 44-46. Dizertačná práca na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského na katedre analytickej chémie. Vedúca dizertačnej práce Mária Žemberyová.
10. Farkašovská, I., Závadská M., Žemberyová, M.: Stanovenie a špeciácia antimónu vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. *Chem. Listy*, 1999, vol. 93, pp.173-180.
11. U.S. EPA: *Integrated Risk Information System* [online]. Poslední revize 4.3.2009 [cit.2009-03-04]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/iris>
12. Výskumný ústav potravinársky v Bratislave; Mosnáčková, J. a kol.: *Selén v potravinách* [online]. Dostupné z: <http://www.vup.sk/index.php?mainID=1&navID=42>
13. Farkašovská, I., Žemberyová, M.: Stanovenie a špeciácia selénuv biologickom materiály a vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. *Chem. Listy*, 1999, vol. 93, pp. 633-638.
14. Bajčan, D., Žemberyová, M., Klimek, J., Rúriková, D.: Stanovenie obsahu biopristupného selénu v pôdach metódou AAS. *Chem. Listy*, 2001, vol. 95, pp. 638-641.
15. Pavelka, V., Schutz, A.: *Anorganická chemie pro pedagogické fakulty*. 2.vyd. Praha: SPN, 1973.
16. USGS, Science for a changing world: *Bismuth, Statistics and Information* [online]. Poslední revize 31.1.2009 [cit.2009-03-04]. Dostupné z: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/>
17. LENNTECH, Water treatment and Air Purification: *Bismuth* [online]. Dostupné z: <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Bi-en.htm>
18. Gong, Z., Lu, X., Ma, M., Watt, C., Le, X.C : Arsenic speciation analysis. *Talanta*, 2002, vol. 58, no. 1, pp. 77-96

19. Hagarová, I., Žemberyová, M., Hrušovská, Z., Ševc, J., Klimek, J.: Determination of arsenic in noncontaminated environmental samples by FI HG AAS technique. *Chem. Listy*, 2006, vol. 100, pp. 901-905.
20. Niedzielski, P., Siepak, M.: Analytical Methods for Determining Arsenic, Antimony and Selenium in Environmental Samples. *Polish Journal of Environ. Studies*, 2003, vol. 12, no. 6, pp. 653-667.
21. Velitchkova, N., Pentcheva, E.N., Daskalova, N.: Determination of arsenic, mercury, selenium, thallium, tin and bismuth in environmental materials by inductively coupled plasma emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B- Atomic Spectroscopy*, 2004, vol. 59, no. 6, pp. 871-882.
22. Wrobel, K., Wrobel, K., Caruso, J.A.: Pretreatment procedures for characterization of arsenic and selenium species in complex samples utilizing coupled techniques with mass spectrometric detection. *Analytical and Bioanalytical Chem.*, 2005, vol. 381, no. 2, pp. 317-331.
23. Bouyssiére, B., Szpunar, J., Lobinski, R.: Gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection in speciation analysis. *Spectrochimica Acta Part B- Atomic Spectroscopy*, 2002, vol. 57, no. 5, pp. 805-828.
24. Mazej, D., Horvat, M., Barbone, F., Stibilj, V.: Simple and Rapid Method for Determination of Selenium in Breast Milk by HG-AFS. *Microchimica Acta*, 2004, vol. 147, no. 1-2, pp. 73-79.
25. Belzile, N., Chen, Y.-W.: Analytical procedure for the determination of antimony (III) and total antimony in amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 1999, vol. 44, pp. 85-88.
26. Cavicchioli, A., La-Scalea, M.A., Gutz, I.G.R.: Analysis and speciation of traces of arsenic in environmental food and industrial samples by voltammetry: A REVIEW. *Electroanalysis*, 2004, vol. 16, pp. 697-711.
27. Raposo, J.C., Sanz, J., Zuloaga, O., Olazabal, M.A., Madariaga, J.M.: Validation of the thermodynamic model of inorganic arsenic in non polluted river waters of the Basque country (Spain). *Talanta*, 2004, vol. 63, no. 3, pp. 683-690.
28. Impellitteri, C.A.: Effects of pH and Competing Anions on the Speciation of Arsenic in Fixed Ionic Strength Solutions by Solid Phase Extraction Cartridges. *Water Research*, 2004, vol. 38, no. 5, pp. 1207-1214.
29. Pournaghi-Azar, M.H., Bahar, S.: Selective Determination of Trace-Bismuth by Extraction-Differential pulse polarography in Non-aqueous Media. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition*, 2001, vol. 20, no. 2, pp. 59-65.
30. Velez, D., Ybanez, N., Montoro, R.: Migration of arsenobetaine from canned seafood to brine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, vol. 45, no. 2, pp. 449-453.
31. Nyarko, B.J.B.: Determination of arsenic in some water bodies, untreated ore and tailing samples at Konongo in the Ashanti region of Ghana and its surrounding towns and villages by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, vol. 249, no. 3, pp. 581-585.
32. Miertuš, S. a kol.: *Atómová a molekulová spektroskopia*. Bratislava ALFA, 1991.
33. Holak, W.: Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, 1969, vol. 41, no. 12, pp. 1712-1713.

34. Marsh, J.: Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed. *New Edinburg Phil.J.*, 1836, vol. 21, pp. 229-236.
35. Bloxam, C.L.: *Q.J.Chem.Soc.* 1861, vol. 13, pp. 12-22.
36. Erdey, L., Gegus, E., Kocsis, E.: *Acta Chim Hung*, 1955, vol. 7, pp. 343.
37. Laborda, F., Bolea, E., Baranguan, M.T., Gastillo, J.R.: Hydride generation in analytical chemistry and nascent hydrogen: when is it going to be over? *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, vol. 57, no. 4, pp. 797-802.
38. Dědina, J. a kol.: *Vybrané metody analytické atómové spektrometrie*. Československá spektroskopická společnost, Praha 1987, pp.141-154.
39. Calle-Guntinas, M.B., Madrid, Y., Cámara, C.: Speciation of antimony by atomic absorption spectrometry. Applicability to selective determination of Sb(III) and Sb(V) in liquid samples and of bioavailable antimony in sediments and soil samples. *Mikrochimica Acta*, 1992, vol. 109, pp. 149-155.
40. Ay, Ü., Henden, E.: Interferences in the quartz tube atomizer during arsenic and antimony determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, vol. 55, no. 7, pp. 951-958.
41. Chatterjee, A., Das, D., Mandal, B.K., Chowdhury, T.R., Samanta, G., Chakraborti, D.: Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. *Analyst*, 1995, vol. 120, pp. 643-650.
42. Das, D., Chatterjee, A., Mandal, B.K., Samanta, G., Chakraborti, D., Chana, B.: Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 2. Arsenic concentration in drinking water, hair, nails, urine, skin-scale and liver tissue (biopsy) of the affected people. *Analyst*, 1995, vol. 120, pp. 917-924.
43. Samanta, G., Chowdhury, T.R., Mandal, B.K., Biswas, B.K., Chowdhury, U.K., Basu, G.K., Chanda, C.R., Lodh, D., Chakraborti, D.: Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Arsenic in Water and Biological Samples from Arsenic-Affected Districts of West Bengal, India, and Bangladesh. *Microchem. J.*, 1999, vol. 62, no. 1, pp. 174-191.
44. Lee, D.S: Determination of bismuth in environmental samples by flameless atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Analytical Chemistry*, 1982, vol. 54, no. 11, pp. 1682-1686.
45. Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, W.H.: A Hydride Generation Atomic Absorption Technique for Arsenic Speciation. *J. Environ. Qual.*, 1991, vol. 20, pp. 96-100.
46. Howard, A.G., Comber, S.D.W.: Hydride-trapping techniques for the speciation of arsenic. *Mikrochim. Acta*, 1992, vol. 109, pp. 27-33.
47. Howard, A.G., Salou, C.: Arsenic speciation by cryogenic trap hydride generation atomic absorption spectroscopy: performance enhancement by pre-derivatization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, vol. 13, no. 7, pp. 683-686.
48. Sturgeon, R.E., Willie, S.N., Berman, S.S.: Hydride generation atomic absorption determination of arsenic in marine sediments, tissues and sea water with in situ concentration in a graphite furnace. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, vol. 1, no. 2, pp. 115-118.

49. Sturgeon, R.E., Willie, S.N., Berman, S.S.: Hydride generation-graphite furnace atomic absorption spectrometry: new prospects. *Fresenius Z.Anal.Chem.*, 1986, vol. 323, no. 7, pp. 788-792.
50. Sturgeon, R.E., Willie, S.N., Sproule, G.I., Berman S.S.: Sorption and atomisation of metallic hydrides in a graphite furnace. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, vol. 2, no. 7, pp. 719-722.
51. Dědina, J., Tsalev, D.L.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley, Chichester, UK, 1995.
52. Sinemus, H.W., Kleiner, J., State, H.H., Radziuk, B.: Combination of flow injection hydride generation and sequestration on a graphite tube for the automated determination of antimony in potable and surface waters. *J.Anal.At.Spectrom.*, 1992, vol. 7, no. 2, pp. 433-437.
53. Matusiewicz, H., Sturgeon, R.E.: Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace. *Spectrochimica Acta Part B*, 1996, vol. 51, no. 4, pp. 377-397.
54. Tsalev, D.L.: Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometric techniques. *J.Anal. At. Spectrom.*, 1999, vol. 14, no. 2, pp. 147-162.
55. Kopyć, E., Bulska, E., Wennrich, R.: On the use of noble metals modifiers for simultaneous determination of As, Sb and Se by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, vol. 58, no. 8, pp. 1515-1523.
56. Dočekal, B., Dědina, J., Krivan, V.: Radiotracer investigation of hydride trapping efficiency within a graphite furnace. *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, vol. 52, no. 6, pp. 787-794
57. Korunová, V.: Autoradiography of ⁷⁵Se on the image plate. In *14th Radiochemical Conference. Mariánské Lázně, 14-19 April, 2002*. Praha: Czech Technical University in Prague, 2002, p. 154. ISBN 80-01-02430-6.
58. Tsalev, D.L., Slaveykova, V.I., Lampugnanim L., D'Ulivo, A., Georgieva, R.: Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry — advances, anticipations and reality. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, vol. 55, no. 5, pp. 473-490.
59. Bulska, E., Liebert-Ilkowska, K., Hulanicki, A.: Optimization of electrochemical deposition of noble metals for permanent modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, vol. 53, no. 6-8, pp. 1057-1062.
60. Bulska, E., Pyrzynska, K.: Comparison of chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic-absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 1997, vol. 52, no. 9-10, pp. 1283-1291.
61. Radziuk, B., Thomassen, Y.: Chemical modification and spectral interferences in selenium determination using Zeeman-effect electrothermal atomic absorption spectrometry. *J.Anal. At. Spectrom.*, 1992, vol. 7, no. 2, pp. 397-403.
62. Zhe-Ming, N., Zhu, R., Mei, L.: Minimization of phosphate interference in the direct determination of arsenic in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal.Chim. Acta*, 1996, vol. 334, no. 1-2, pp. 177-182.
63. Wojciechowski, M., Piascik, M., Bulska, E.: Noble metal modifiers for antimony determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry in biological samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, vol. 16, no. 1, pp. 99-101.

64. Volynski, A.: Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, vol. 55, no. 2, pp. 103–150.
65. Volynski, A., Krivan, V., Tikhomirow, S.V.: A radiotracer study on effectiveness of platinum metals as chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: behaviour of selenium in a graphite furnace. *Spectrochimica Acta Part B*, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp. 1253-1261.
66. Dočekal B. a kol.: *Atomová absorpční spektrometrie*. 2 vyd. Český Těšín: THETA, 2003. 164 s. ISBN 80-86380-16-5.
67. Voth-Beach, L.M., Shrader, D.E.: Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J.Anal.At.Spectrom.*, 1987, vol. 2, no. 1, pp. 45-50.
68. Welz, B., Schlemmer, G., Mudakavi, J.R.: Palladium nitrate–magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. *J.Anal.At.Spectrom.*, 1992, vol. 7, no. 8, pp. 1257-1271.
69. Karadjova, I.B., Lampugnani, L., Tsalev, D.L.: Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of arsenic in essential lavender and rose oils. *Talanta*, 2005, vol. 65, no. 4, pp. 1015-1021.
70. Tsalev, D.L., DUlivo, A., Lampugnani, L., DiMarco, M., Zamboni, R.: Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 2. Hydride generation and collection, and behaviour of some organoelement species. *J.Anal.At.Spectrom.*, 1996, vol. 11, no. 10, pp. 979-988.
71. Tsalev, D.L., DUlivo, A., Lampugnani, L., DiMarco, M., Zamboni, R.: Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 3. Effect of L-cysteine. *J.Anal.At.Spectrom.*, 1996, vol. 11, no. 10, pp. 989-995.
72. Dědina, J., Rubeška, I.: Hydride atomization in a cool hydrogen—oxygen flame burning in a quartz tube atomizer. *Spectrochimica Acta Part B*, 1980, vol. 35, pp.119-128.
73. Welz, B., Melcher, M.: Investigations on atomisation mechanisms of volatile hydride-forming elements in a heated quartz cell. Part 1. Gas-phase and surface effects; decomposition and atomisation of arsine. *Analyst*, 1983, vol. 108, no. 1283, pp. 213-224.
74. Smith, A.E.: Interferences in the determination of elements that form volatile hydrides with sodium borohydride using atomic-absorption spectrophotometry and the argon-hydrogen flame. *Analyst*, 1975, vol. 100, no. 1190, pp. 300-306.
75. Dittrich, K., Vorberg, B., Wothers, H.: *Talanta*, 1979, vol. 26, pp. 747.
76. Meyer, A., Hofer, C.H., Töleg, G., Raptis, S., Knapp, G.: Cross-Interferences by elements in the determination of traces of selenium by the hydride-AAS procedure. *Fresenius'Z.Anal.Chem.*, 1979, vol. 296, pp. 337-344.
77. Castillo, J.R., Mir, J.M., Gomez, M.T.: A comparative study by volatile covalent hydride atomic absorption spectrophotometry of interferences for arsenic(III)/(V) and selenium(IV) with direct atomization in an air-acetylene flame and in a silica tube. *Microchem.J.*, 1989, vol. 39, pp. 213-219.

78. Castillo, J.R., Mir, J.M., Perez, I.: Study of the conditions for generating volatile covalent hydrides (VCH) of tin from solutions of Sn^{2+} and Sn^{4+} and atomization in a silica tube. *Microchem.J.*, 1989, vol. 39, pp. 119-125.
79. Dědina, J.: Interference of volatile hydride-forming elements in selenium determination by atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Analytical Chemistry*, 1982, vol. 54, pp. 2097-2102.
80. Petrick, K., Kriváň, V.: Interferences of hydride forming elements and of mercury in the determination of antimony, arsenic, selenium and tin by hydride-generation AAS. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1987, vol. 327, pp. 338-342.
81. Dittrich, K., Mandry, R., Udelnow, Ch., Udelnow, A.: Hydride atomization in graphite furnace atomizers. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1986 vol. 323, pp. 793-799.
82. Dittrich, K., Mandry, R.: Investigations into the improvement of the analytical application of the hydride technique in atomic absorption spectrometry by matrix modification and graphite furnace atomisation. Part I. Analytical results. *Analyst*, 1986, vol. 111, no. 3, pp. 269-275.
83. Grinberg, P., Takase, I., De Campos, R.C.: Characterization and vapour phase interference studies of a flame heated holed quartz T-tube as atomization cell for hydride generation atomic absorption spectrometry. *J.Anal.At.Spectrom.*, 1999, vol. 14, pp. 827-830.
84. De La Calle-Guntinas, M.B., Torralba, R., Madrid, Y., Palacios, M.A., Bonilla, M., Camara, C.: A study of hydride forming elements in the determination of As by hydride generation atomic absorption spectrometry and minimization of Sb and Se interference by α -hydroxyacids and KI. *Spectrochimica Acta Part B*, 1992, vol. 47, no. 10, pp. 1165-1172.
85. An, Y., Willie, S.N., Sturgeon, R.E.: Flow injection-hydride generation determination of arsenic with in situ concentration in a graphite furnace. *Spectrochimica Acta Part B*, 1992, vol. 47, no. 12, pp. 1403-1410.
86. Erber, D., Quick, L., Winter, F., Cammann, K.: Investigations for the determination of lead by in situ hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer for routine analysis. *Talanta*, 1995, vol. 42, pp. 927-936.
87. Zhang, L., Ni, Z., Shan, X.: In situ concentration of metallic hydrides in a graphite furnace coated with palladium. *Spectrochim. Acta Part B*, 1989, vol. 44, pp. 339-346.
88. Zhang, L., Zhe-Ming, N., Xiao-Quan, S.: In situ concentration of metallic hydride in a graphite furnace coated with palladium—determination of bismuth, germanium and tellurium. *Spectrochimica Acta Part B*, 1989, vol. 44, no. 8, pp. 751-758.
89. Zhang, L., McIntosh, S., Carnrick, G.R., Slavin, W.: Hydride generation flow injection using graphite furnace detection — emphasis on determination of tin. *Spectrochim. Acta Part B*, 1992, vol. 47, no. 5, pp. 701-709.
90. Kalahne, R., Henrion, G., Hulanicki, A., Garbos, S., Walcerz, M.: Comparison of AAS with hydride concentration in a graphite furnace with other spectrometric techniques. *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, vol. 52, no. 9-10, pp. 1509-1516.
91. Dittrich, K., Franz, T., Wennrich, R.: Simultaneous determination of hydride forming elements by furnace atomic nonthermal excitation spectrometry (FANES). *Spectrochim. Acta Part B*, 1995, vol. 50, no. 13, pp. 1655-1667.

92. Hulanicki, A., Bulska, E., Walcerz, M.: Twin-channel flow system for the investigation of gas- and liquid-phase interferences in hydride generation atomic absorption spectrometry. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1988, vol. 332, no. 2, pp. 176-177.
93. Dědina, J., Korunová, V., Matoušek, T., Vobecký, M.: In-situ trapping in graphite furnaces: Efficiency and Interferences – 14th Seminar on Atomic Spectrometry, September 1998, High Tatras – Podbanske, Slovak republic.
94. Korunová, V., Dědina, J., Matoušek, T., Vobecký, M.: Interferences with Se hydride trapping in graphite furnace – Radiotracer and atomic absorption investigation – 3rd European Furnace Symposium, 14-18 June, 1998, Prague, Czech republic.
95. Korunová, V., Dědina, J., Vobecký, M.: Radiotracer and atomic absorption investigation of interferences with selenium hydride trapping in permanently modified graphite furnace – CSI XXXIth Pre-symposium: Electrothermal atomization and vaporization techniques in AAS, OES and IPC-MS, 1-4 September, 1999, Nevsehir, Turkey.
96. Dočekal, B., Marek, P.: Optimisation of nickel tetracarbonyl generation and nickel in situ trapping within a transversely heated graphite furnace for atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, vol. 55, no. 5, pp. 535–543.
97. Sturgeon, R.E., Willie, S.A., Sproule, G.I., Robinson, P.T., Berman, S.S.: Dissociative chemisorption. *Spectrochim. Acta Part B*, 1989, vol. 44, no. 7, pp. 667-682.
98. Matoušek, T., Dědina, J., Frech, W.: Atomization of selenium hydride in HGA. *J.Anal.At.Spectrom.*, 2002, vol. 17, no. 10, pp. 1323-1329.
99. D'Ulivo, A., Dědina, J., Lampugnani, L.: Effect of contamination by oxygen at trace level in miniature flame hydride atomizers. *J.Anal.Atom.Spectrom.*, 2005, vol. 20, pp. 40-45.
100. Dočekal, B.: Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. Part 2. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a surface and in a cavity of a graphite rod. *Spectrochim.Acta Part B*, 2004, vol. 59, no. 4, pp. 497-503.

9. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

A	absorbancia
AAS	atomic absorption spectrometry
AES-ICP	inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
AFS	atomic fluorescence spectrometry
c	hustota atómov v pozorovanom objeme rezervoára atómov
d	hrúbka absorbujúcej vrstvy
ETAAS	electrothermal atomic absorption spectrometry
ϵ	atómový absorpčný koeficient
FIA	flow injection analysis
FI-HGAAS	flow-injection hydride-generation atomic absorption spectrometry
GFAAS	graphite furnace atomic absorption spectrometry
HGAAS	hydride generation atomic absorption spectrometry
HGAFS	hydride generation atomic fluorescence spectrometry
HG-batch-AAS	hydride generation atomic absorption spectrometry with batch generation
HG-cont.-AAS	hydride generation atomic absorption spectrometry with continuous flow generation
HG-ETAAS	hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry
I	tok žiarenia po prechode absorbujúcim prostredím
I_0	tok žiarenia vstupujúceho do absorbujúceho prostredia
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
THGA	transversely heated graphite atomizer

10.ZOZNAM PRÍLOH

Príspevky v zborníkoch z absolvovaných konferencií

Hrušovská, Z., Dočekal, B.: Investigation of trapping interference effects during in situ collection of selenium hydride within a transversally heated graphite atomizer. In: *Book of abstracts of the 6th European Furnace Symposium and 11th Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectrometry. Balatonföldvár, 27-30 June, 2004*. Edit. by G.Galbács. Budapest: MIKE-Hungarian Chemical Society Spectrochemical Association, 2004, p. 60. ISBN 963-9319-38-4. (Príloha 1)

Hrušovská, Z., Dočekal, B.: Investigation of arsenic interference effects during in-situ collection of selenium hydride within a transversally heated graphite atomiser. In: *Programme and Book of abstracts of the XVIIth Slovak Spectroscopic Conference. Tatranské Zruby, 5-9 September, 2004*. Edit. by S.Ružičková. Košice: Technical University, 2004, p. 21. ISBN 80-8073-167-5. (Príloha 2)

Hrušovská, Z., Dočekal, B.: Trapping interference effects of arsenic, antimony and bismuth in collection of selenium hydride within an iridium-modified THGA. In: *CANAS'05 Book of Abstracts of Colloquium Analytische Atomspektroskopie - CANAS'05. Freiberg, 6-10 March, 2005*. Edit. by TU Bergakademie Freiberg, SRN, 2005, p. 74. (Príloha 3)

Dočekal, B., Krejčí, P., **Hrušovská, Z.**: Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices for application in atomic spectrometry methods. In: *CANAS'05 Book of Abstracts of Colloquium Analytische Atomspektroskopie - CANAS'05. Freiberg, 6-10 March, 2005*. Edit. by TU Bergakademie Freiberg, SRN, 2005, p. 24. (Príloha 4)

Dočekal, B., **Hrušovská, Z.**, Krejčí, P.: Mechanisms of trapping and interference effects in collection of hydride forming elements within an atomizer. In: *Book of Abstracts – Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV. Antwerp, 4-9 September, 2005*. Edit. by Van Grieken Rene. Antwerp: University of Antwerp, 2005, p. 195. (Príloha 5)

Hrušovská, Z., Dočekal, B.: Mutual interference effects in collection of arsenic, antimony and bismuth hydrides in trapping of selenium hydride within an iridium-modified THGA. In: *Book of Abstracts – Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV. Antwerp, 4-9 September, 2005*. Edit. by Van Grieken Rene. Antwerp: University of Antwerp, 2005, p. 276. (Príloha 6)

Hrušovská, Z., Dočekal, B.: Interference of arsenic, antimony and bismuth hydrides in trapping of selenium hydride within an iridium-modified THGA. In: *Proceedings of the IV. International Conference on Inorganic Environmental Analysis. Pardubice, 19-22 September, 2005*. Edit. by T.Černohorský, A.Krejčová, J.Šrámková, J.Matěcha. Pardubice: Univerzita Pardubice a Spektroskopická společnost JMM, 2005, p. 179. (Príloha 7)

Publikácie v odborných časopisoch

Hrušovská, Z., Dočekal, B.: Investigation of trapping interference effects of arsenic, antimony and bismuth in collection of selenium hydride within an iridium-modified THGA. *Chemické listy*, 2005, vol. 99, pp. 143-144. ISSN 0009-2770. (Príloha 8)

Krejčí, P., Dočekal, B., **Hrušovská, Z.**: Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. Part 3. Investigation of collection of antimony and bismuth on a molybdenum foil strip following hydride generation. *Spectrochim.Acta Part B*, 2006, vol. 61, pp. 444-449. (Príloha 9)

Hrušovská, Z., Dočekal, B.: Trapping interference effects of arsenic, antimony and bismuth hydrides in collection of selenium hydride within iridium-modified transversally-heated graphite tube atomizer. *Spectrochim.Acta Part B*, manuscript ref. no. GL2026R1 accepted for publication on 3rd March, 2009, DOI 10.1016/j.sab.2009.03.001. (Príloha 10)

Curriculum vitae (Príloha 11)

11. PRÍLOHY

Príloha 1

Investigation of trapping interference effects during *in-situ* collection of selenium hydride within a THGA

Zuzana Hrušovská^{1,2}, Bohumil Dočekal²

¹*Department of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkynova 118, CZ-61200 Brno, Czech Republic*

²*Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Veverí 97, CZ-61142 Brno, Czech Republic, E-mail: docekal@iach.cz*

The technique of *in-situ* trapping of hydride forming elements within electrothermal atomizers in atomic absorption spectrometry (ETAAS) becomes a mature method. It enables to enhance sensitivity of determination due to pre-concentration effect and eliminate matrix effects in atomization step. Usually, it is preformed manually or automatically in commercial longitudinally or transversally (THGA) heated atomizers, bare or equipped with platforms. To enhance the trapping efficiency, the graphite surface is very often modified by noble metals (platinum group metals – Pd, Pt, Rh, Ir ...). However, the relatively serious trapping interference of other co-volatilized hydride forming elements present in the sample was recently observed [1-3]. This appears to be the main drawback of the *in situ* trapping technique. Therefore, a systematic investigation was undertaken to shed light on the processes causing interference effects.

In this work, the influence of interfering elements (As, Sb...) on trapping efficiency of selenium (analyte) hydride was studied by using twin-channel hydride generation system. Hydrides of analyte and interferent were generated in two separate channels independently and introduced in different way into the atomizer, i.e. simultaneously or in sequences analyte-interferent, interferent-analyte. Permanent modification with thermally reduced iridium (1000°C) was exclusively used. Atomization signals of trapped analyte were employed for estimation of trapping efficiency and interference effects. The trapping capacity of the surface is estimated from the analyte trapping isotherms (calibration curves 0 - 100 ng Se, measured at 196.0 nm and 204.0 nm lines). Influence of the modifier mass, interferent amount, trapping temperature, composition of the gaseous phase, mode of introduction is presented tolerance and possible elimination or prevention of interference is discussed.

- [1] J.Dedina, V.Korunová, T.Matoušek and M.Vobecký: In-situ Trapping in Graphite Furnaces: Efficiency and Interferences – *14th Seminar on Atomic Spectrometry*, September 1998, High Tatras - Podbanske, Slovak Republic.
- [2] V.Korunová, J.Dedina, T.Matoušek and M.Vobecký: Interferences with Se Hydride Trapping in Graphite Furnace - Radiotracer and Atomic Absorption Investigation – *3rd European Furnace Symposium*, 1998, Prague, Czech Republic
- [3] V.Korunová, J.Dedina and M.Vobecký: Radiotracer and Atomic Absorption Investigation of Interferences with Selenium Hydride Trapping in Permanently Modified Graphite Furnace, *CSI XXXI Pre-Symposium*, 1999, Nevsehir, Turkey

Acknowledgement - This work was supported by The Grant Agency of the Czech Republic (Prague, Czech Republic, Project No. 203/01/0453).

Príloha 2

Investigation of Arsenic Interference Effects During *In-Situ* Collection of Selenium Hydride within a THGA

Z. HRUŠOVSKÁ^{a, b} and B. DOČEKAL^b

^aDepartment of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

^bInstitute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Veveří 97, 611 42 Brno, Czech Republic, e-mail: docekal@iach.cz

The technique of *in situ* trapping of hydride forming elements within electrothermal atomizers in atomic absorption spectrometry (ET AAS) becomes a mature method. It enables to enhance sensitivity of determination due to pre-concentration effect and to eliminate matrix effects in atomization step. Usually, it is preformed manually or automatically in commercial longitudinally or transversally (THGA) heated atomizers, bare or equipped with platforms. To enhance the trapping efficiency, graphite surface is modified by noble metals, usually platinum group metals – Pd, Pt, Rh, Ir. However, the relatively serious trapping interference of other co-volatilized hydride forming elements present in the sample was recently observed [1–3]. This appears to be the main drawback of the *in situ* trapping technique. Therefore, a systematic investigation was undertaken to shed light on the processes causing interference effects.

The influence of interfering arsenic on trapping selenium (analyte) hydrides was studied by using twin-channel hydride generation system, in which hydrides of analyte and interferent were generated independently in two separate channels and introduced in different way into the atomizer, *i.e.* simultaneously or in sequences analyte-interferent, interferent-analyte. Permanent modification with iridium was exclusively used. Influence of the modifier mass, interferent amount, trapping temperature, composition of the gaseous phase, mode of introduction is presented and approaches in elimination of interference effects are discussed.

References

- [1] J. Dědina, V. Korunová, T. Matoušek, and M. Vobecký: 14th Seminar on Atomic Spectrometry, September 1998, High Tatras - Podbanske, Slovakia.
- [2] V. Korunová, J. Dědina, T. Matoušek, and M. Vobecký: 3rd European Furnace Symposium, June 14–18, 1998, Prague, Czech Republic.
- [3] V. Korunová, J. Dědina, and M. Vobecký: CSI XXXIth Pre-Symposium: Electrothermal Atomization and Vaporization Techniques in AAS, OES, and ICP-MS, September 1–4, 1999, Nevsehir, Turkey.

Keywords: *hydride generation, interference effects, in-situ trapping, transversally heated graphite tube atomizer, atomic absorption spectrometry*

Acknowledgement. This work was supported by The Grant Agency of the Czech Republic (Prague, Czech Republic, Project No. 203/01/0453).

Príloha 3

Trapping interference effects of arsenic, antimony and bismuth in collection of selenium hydride within an iridium-modified THGA

Zuzana Hrušovská ^{1, 2}, Bohumil Dočekal ²

- 1 Department of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, CZ-60200 Brno, Czech Republic
- 2 Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Veverí 97, CZ-61142 Brno, Czech Republic, e-mail: docekal@iach.cz

The technique of in situ trapping of hydride forming elements within electrothermal atomizers in atomic absorption spectrometry (ET AAS) suffers from mutual interference of other hydride forming elements released from the sample solution together with the analyte hydride [1–3]. To shed light on the processes causing interference effects a systematic investigation was undertaken. The influence of co-generated potential interfering hydrides of arsenic, antimony and bismuth on trapping of selenium hydride (analyte) within a Perkin-Elmer transversely heated graphite atomizer (THGA) was studied by using twin-channel hydride generation system. The hydrides of analyte and interferent were generated independently in two separate channels and introduced in different way into the atomizer, i.e. simultaneously or in sequences analyte-interferent, interferent-analyte. For permanent modification, the platform of the atomizer was exclusively treated with iridium. Influence of the modifier mass, interferent amount, trapping temperature and composition of the gaseous phase and tolerance limits for interferents are presented. A simple approach for elimination of interference effects by modification of the gaseous phase is proposed.

References

- 1 J. Dědina, V. Korunová, T. Matoušek and M. Vobecký: In-situ Trapping in Graphite Furnaces: Efficiency and Interferences – 14th Seminar on Atomic Spectrometry, September 1998, High Tatras – Podbanske, Slovak Republic
- 2 V. Korunová, J. Dědina, T. Matoušek and M. Vobecký: Interferences with Se Hydride Trapping in Graphite Furnace – Radiotracer and Atomic Absorption Investigation – 3rd European Furnace Symposium, June 14–18, 1998, Prague, Czech Republic
- 3 V. Korunová, J. Dědina and M. Vobecký: Radiotracer and Atomic Absorption Investigation of Interferences with Selenium Hydride Trapping in Permanently Modified Graphite Furnace – CSI XXXIth Pre-Symposium: Electrothermal Atomization and Vaporization Techniques in AAS, OES and ICP-MS, September 1–4, 1999, Nevsehir, Turkey

Acknowledgement

This work was supported by The Grant Agency of the Czech Republic (Prague, Czech Republic, Project No. 203/01/0453).

Príloha 4

Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices for application in atomic spectrometry methods

Bohumil Dočekal¹, Pavel Krejčí^{1,2}, Zuzana Hrušovská^{1,2}

1 Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Veveří 97, CZ-61142 Brno, Czech Republic, e-mail: docekal@iach.cz

2 Department of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, CZ-61200 Brno, Czech Republic

In situ collection of trace elements is typically performed in GF AAS. It can be applied by employing also special devices for analyte pre-concentration and analyte introduction in various atomic spectrometry methods. This technique is based on generation and separation of volatile analyte species from a sample matrix, especially, hydride forming elements and on subsequent pre-concentration of analyte by trapping processes in dedicated electrothermal atomization / vaporization devices. These devices can be coupled to various atomizers, i.e. flames, plasmas, graphite and metallic furnaces, typically used in atomic spectrometry methods (AAS, AES and AFS). Thus very sensitive and specific detection of elements of interest can be performed.

Prototypes of miniature devices for in situ collection of hydride forming elements were designed. Performance of these devices based on electrothermal vaporizers equipped with bare and modified graphite and refractory molybdenum metal is reported. Optimization of trapping efficiency of analytes (As, Sb, Se) with respect to the geometry of the vaporizer, the type of material used and its treatment by various modifiers (noble metals – Au, Ir, Pt, Rh), to the influence of the composition of carrier and stripping gases and related gas flow rates, to analytical figures of merit and the analytical lifetime of the vaporizers is presented. Possible basic processes of trapping and related inter-element interference effects are also discussed. In addition to results of atomic absorption spectrometric measurement, data of complementary radiotracer and radiography experiments are also given in order to provide information about the net trapping efficiency and spatial distribution of an analyte in the trap. Some conclusions of the optimum design of the trapping devices are drawn.

Acknowledgement: This work was supported by The Grant Agency of the Czech Republic (Prague, Czech Republic, Project No. 203/01/0453).

Príloha 5

MECHANISMS OF TRAPPING AND INTERFERENCE EFFECTS IN COLLECTION OF HYDRIDE FORMING ELEMENTS WITHIN AN ATOMIZER

B. Dočekal¹, Z. Hrušovská^{1,2} and P. Krejčí^{1,2}

¹ Academy of Sciences of the Czech Republic, Institute of Analytical Chemistry
Veveří 97, CZ-61142 Brno, Czech Republic

² Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Environmental Chemistry and Technology
Purkyňova 118, CZ-61200 Brno, Czech Republic

The technique of in situ trapping of hydride forming elements within graphite tube atomizers in atomic absorption spectrometry (GF AAS) becomes a mature method. It enables to enhance sensitivity of determination due to pre-concentration effect and to eliminate matrix effects in atomization step. Usually, it is preformed manually or automatically in commercial longitudinally or transversally (THGA) heated atomizers, bare or equipped with platforms. To enhance the trapping efficiency, graphite surface is very often modified by noble metals (platinum group metals – Pd, Pt, Rh, Ir), among those iridium only can be used as a permanent modifier. The relatively serious trapping interference of other co-volatilized hydride forming elements present in the sample is often observed. Going out from the results of collecting (As, Bi, Sb, Se) in laboratory designed miniature devices based on a graphite rod, molybdenum foil strip and within a conventional transversely heated graphite atomizer, possible basic processes of trapping and related mutual interference effects are assessed. A technique for elimination of interference effects is proposed. In addition to results of atomic absorption spectrometric measurements, data of complementary radiotracer and radiography experiments are also given.

Acknowledgement. This work was supported by The Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (Project No. A400310507).

Príloha 6

MUTUAL INTERFERENCE EFFECTS OF ARSENIC, ANTIMONY AND BISMUTH HYDRIDES IN TRAPPING OF SELENIUM HYDRIDE WITHIN AN IRIIDIUM-MODIFIED THGA

Z. Hrušovská^{1,2} and B. Dočekal²

¹ Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Environmental Chemistry and Technology

Purkyňova 118, CZ-61200 Brno, Czech Republic

² Academy of Sciences of the Czech Republic, Institute of Analytical Chemistry

Veveří 97, CZ-61142 Brno, Czech Republic

The technique of in situ trapping of hydride forming elements within electrothermal atomizers in atomic absorption spectrometry (ET AAS) suffers from mutual interference of other hydride forming elements released from the sample solution together with the analyte hydride. Processes causing these interference effects were studied. The influence of co-generated potential interfering hydrides of arsenic, antimony and bismuth on trapping of selenium hydride (analyte) within a Perkin-Elmer transversely heated graphite atomizer (THGA) was investigated by using twin-channel hydride generation system. The hydrides of analyte and interferent were generated independently in two separate channels and introduced in different way into the atomizer, i.e. simultaneously or in sequences analyte-interferent, interferent-analyte. For permanent modification, the platform of the atomizer was exclusively treated with iridium. Influence of the modifier mass, interferent amount, trapping temperature and composition of the gaseous phase are presented. Tolerance to potential interferent is discussed. A simple approach for elimination of interference effects by modification of the gaseous phase is proposed and suppression of these interference effects is demonstrated.

Acknowledgement. This work was supported by The Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (Project no. A400310507) and by the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (Project no. G6/919/2005 of FRVS).

Príloha 7

INTERFERENCE OF ARSENIC, ANTIMONY AND BISMUTH HYDRIDES IN TRAPPING OF SELENIUM HYDRIDE WITHIN AN IRIIDIUM-MODIFIED THGA

Z. Hrušovská^{1,2} and B. Dočekal²

¹ Department of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, CZ-61200 Brno, Czech Republic

² Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Veveří 97, CZ-61142 Brno, Czech Republic, e-mail: docekal@iach.cz

Abstract

The technique of in situ trapping of hydride forming elements within electrothermal atomizers in atomic absorption spectrometry (ET AAS) suffers from mutual interference of other co-generated hydrides released from the sample solution. The influence of potential interfering hydrides of arsenic, antimony and bismuth on trapping of selenium hydride (analyte) within a Perkin-Elmer transversely heated graphite atomizer (THGA) was investigated by using twin-channel hydride generation system. The hydrides of analyte and interferent were generated independently in two separate channels and introduced in different way into the atomizer, i.e. simultaneously or in sequences analyte-interferent, interferent-analyte. For permanent modification of the platform, iridium was exclusively used. Influence of the modifier mass, interferent amount, trapping temperature and composition of the gaseous phase are presented. Tolerance to interferents is discussed. A simple approach for elimination of interference effects by modification of the gaseous phase is proposed and suppression of these interference effects is demonstrated.

Keywords: in situ trapping, mutual trapping interference, elimination of interference

Acknowledgement

This work was supported by The Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (Project No. A400310507) and by the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (Project No. G6/919/2005 of FRVS).

Príloha 8

in resin deployed in the solution containing humic acids was lower than that calculated from the Eq. 1.

The possibility that it could be caused by the lower diffusion coefficient of large complex with bonded mercury in gel can be excluded, because the change of this value in case of diffusion through the agarose diffusive gel is negligible⁷. It is assumed that the main decrease in measured mass of mercury is caused by the high stability of these complexes that significantly compete with the resin gel, so that smaller amount of mercury is absorbed in the resin, which bonds only free Hg(II) ions.

Concerning the obtained results^{5,6} it is apparent that DGT with agarose diffusive gel proves to be a suitable tool for the mercury determination in water. The measured mass of mercury in natural aquatic systems is significantly influenced by a type and amount of dissolved organic matter affecting the bioavailability of mercury.

REFERENCES

1. Davison W., Zhang H.: *Nature* 367, 546 (1994).
2. Zhang H., Davison W.: *Geochim. Cosmochim. Ac.* 59, 4181 (1995).
3. Garmo O. A., Royset O., Steinnes E., Flaten T. P.: *Anal. Chem.* 72, 4447 (2000).
4. Bicak N., Sherrington D. C.: *React. Funct. Polym.* 27, 155 (1995).
5. Dočekalová H., Diviš P.: *Talanta* 65, 1174 (2005).
6. Herníková V.: *Diploma thesis*. Brno Technical University, Brno, Czech Republic, 2004.
7. Zhang H., Davison W.: *Anal. Chim. Acta* 2-3, 329 (1999)

P15 INVESTIGATION OF TRAPPING INTERFERENCE EFFECTS OF ARSENIC, ANTIMONY AND BISMUTH IN COLLECTION OF SELENIUM HYDRIDE WITHIN AN IRIIDIUM-MODIFIED THGA

ZUZANA HRUŠOVSKÁ^{a, b} and BOHUMIL DOČEKAL^B

^a*Department of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, CZ-61200 Brno, Czech Republic, zhruch@hotmail.com*, ^b*Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Veveří 97, CZ-61142 Brno, Czech Republic, docekal@iach.cz*

Introduction

The technique of in situ trapping of hydride forming elements within electrothermal atomisers in atomic absorption spectrometry (ETAAS) becomes a mature method. It enables to enhance sensitivity of determination due to pre-concentration effect and eliminate matrix effects in atomisation step. Usually, it is performed manually or automatically in commercial longitudinally or transversally (THGA) heated atomisers, bare or equipped with platforms.

Chemical modification is a common approach applied in most methods in which a graphite furnace is used¹. If volatile

elements are to be determined, the most important aim of modification is to stabilise the analyte to higher temperature. To enhance the trapping efficiency, the graphite surface is very often modified by noble metals (platinum group metals – Pd, Pt, Rh, Ir...), among those thermally reduced iridium (1000 °C) can only be used as a permanent modifier².

Relatively serious trapping interference effects of other co-volatilised hydride forming elements present in the sample were recently observed^{3–5}. This appears to be the main drawback of the in situ trapping technique. Therefore, a systematic investigation was undertaken to shed light on the processes causing interference effects.

In this work, the influence of interfering elements (As, Sb, Bi) on trapping efficiency of selenium (analyte) hydride is studied by using twin-channel hydride generation system. The twin-channel continuous flow-system is designed to separate generation, introduction and trapping of analyte and interferent hydrides, so enabling to distinguish interference effects occurring in gaseous phase from interference effects occurring in liquid phase. Hydrides of analyte and interferent are generated independently in two separate channels, one for generation of analyte hydride and another one for generation of interferent hydride. Both types of hydrides are mixed and introduced into the atomiser during the trapping step by means of a thermally insulated wide bore quartz GC-capillary inserted through the sampling hole.

Hydrides are formed when mixing the acidic analyte solution and an alkaline solution of sodium tetrahydroborate (NaBH₄). As the NaBH₄ is immediately decomposed with acidic solution, hydrogen is evolved simultaneously. The volatile hydride is stripped from the aqueous solution of reaction products with the aid of the hydrogen produced and argon admixed upstream of the reaction loop. Finally, the gaseous phase is separated from the liquid phase in G/L-separator and the hydride is carried by argon into the atomiser.

Conclusions

The mechanism of interference effects in hydride trapping is still not fully known. Therefore, gaseous phase interference effects caused by a volatile form of the potential interfering generated simultaneously hydride forming elements (As, Sb, Bi) were studied. Based on experimental results, following conclusions were drawn.

- Se-stabilisation and Se-trapping capacity are enhanced when increasing Ir-modifier mass,
- 50–200 µg Ir is the optimum amount of permanent modifier,
- optimum trapping temperature is 400 °C (higher temperatures are also applicable, however with reduced sensitivity),
- simple gas phase modification by oxygen can eliminate interference of As, Sb and Bi up to a concentration level 3–4 orders of magnitude higher than analyte.

This work was supported by The Grant Agency of the Academy of the Czech Republic (Project No. A400310507)

and by Ministry of Education, Youth, and Sports of Czech Republic (Project No. G6/919/2005 of FRVŠ).

REFERENCES

1. Volynsky A. B.: *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 59, 1799 (2004).
2. Tsalev D. L., Slaveykova V. I., Lampugnani L., D'Ulivo A., Georgieva R.: *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 55, 473 (2000).
3. Dědina J., Korunová V., Matoušek T., Vobecký M.: *Proceedings of 14 th Seminar on Atomic Spectrometry*, Krakovská E., Růžicková S., ed., p. 53. Košice 1998.
4. Korunová V., Dědina J., Matoušek T., Vobecký M.: *3rd European Furnace Symposium*, Prague, 1998, Book of Abstracts, Rubeška I., Dočekal B., ed., Poster no. P/I 28.
5. Korunová V., Dědina J., Vobecký M.: *CSI XXXI th Pre-Symposium: Electrothermal Atomization and Vaporization Techniques in AAS, OES and ICP-MS*, Nevsehir, Turkey 1999, Book of Abstracts, Akman S., Welz B., p. 49.

P16 APPLICATION OF SPME FOR DETERMINATION OF TRICHLOROANISOLE (TCA) IN CORK STOPPERS

EVA KLIMÁNKOVÁ, KATEŘINA HOLADOVÁ,
JANA HAJŠLOVÁ and JAN POUSTKA
Institute of Chemical Technology, Department of Food Chemistry and Analysis, Technická 3, Prague 6, 166 28, Czech Republic, Eva.Klimankova@vscht.cz

Introduction

Traces of chloro-anisoles were identified as being responsible for musty/mouldy taints in a number of foods and beverages, including wine. The most potent of these compounds is 2,4,6 tri-chloro-anisole, usually referred to as TCA. The aroma detection threshold of TCA in wine has been determined as ranging from 4 to 50 ng l⁻¹ depending on wine type. Other members of the group the mono-, di-, tetra-, and penta-chloro-anisoles are neither so potent nor frequent.

Although TCA contamination of wine could arise from oak barrels or other contact materials, it was found out, that cork is the major vehicle for the transmission of TCA to bottled wine. It was clarified, that TCA formation starts during bleaching of cork stoppers, when originating tri-chloro-phenol is then converted to TCA by the action of certain moulds¹.

The purpose of our study was to develop a method sufficiently sensitive, which would enable to control of very low TCA levels in wine and cork material. With respect to this requirement, the solid-phase microextraction (SPME), known as a very powerful sensitive technique, was tested.

Experimental

Analysed samples

To determine 2,4,6 TCA in cork material with a cork taint off-flavour, 50 commercial cork closures representing

single lot produced by the Czech company were analysed.

Materials

Standard of 2,4,6-trichloroanisole (99.9%) was supplied from Sigma-Aldrich (CR). Sodium chloride (analysis grade) was supplied by Penta Chrudim (CR) and ethanol (96.5%) was supplied by Bioferm-Lihovar Kolin (CR).

SPME fibre: the divinylbenzene/carboxene/polydimethylsiloxane (30/50 µm DVB/CAR/PDMS) fibre (Supelco, USA) was used for TCA headspace sampling. Short conditioning (30 min/250 °C) and blank run of the fibre were carried out daily before the use of fibre for sampling.

Instrumentation

Gas Chromatograph Hewlett Packard 5890 Serie II equipped with electron capture detector (GC/ECD).

Preparation of cork leachate and isolation of 2,4 6-TCA using manual SPME

Five litres Erlenmayer flask containing 50 pieces of cork stoppers was filled in with wine simulant (10% (v/v) ethanol in water). Bottle was then sealed with glass cap lined with parafilm agitated and held at room temperature (23 °C) for 24 hours prior to analysis. 10 ml aliquote of leachate was then put into a 20 ml glass headspace vial containing 2 g of sodium chloride. Afterwards the vial was sealed with hole cap and teflon-faced silicone septa (Supelco). The incubation of the sample was carried out at 30 °C with magnetic stirring for 5 min. Extraction was carried out with divinylbenzene /carboxene/ polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) fibre for 20 min at 30 °C. After extraction the fiber was withdrawn and introduced to the injection port of the gas chromatograph, where thermal desorption of analytes took place (4 min at 250 °C). The fiber was left inside the GC injection port during a whole GC run (30 min).

Chromatographic conditions

DB – 5 (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm) and DB – 17 (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm) fused – silica capillary columns and helium as a carrier gas (1 ml min⁻¹) were used. The columns were initially held at 60 °C for 4 min, the temperature was then programmed up to 240 °C at a rate 10 °C min⁻¹ (GC run time was 30 min). The injector was operated in splitless mode with 4 min splitless period. The temperature of injection port was set at 250 °C.

Linearity

For linearity testing standards in wine simulant were prepared with TCA levels of 5, 10, 50 and 130 ng l⁻¹.

Repeatability

The method repeatability was studied by five replicate analyses of wine simulant spiked to the level 5 ng l⁻¹.

Príloha 9

Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. Part 3. Investigation of collection of antimony and bismuth on a molybdenum foil strip following hydride generation[☆]

Pavel Krejčí^{a,b}, Bohumil Dočekal^{b,*}, Zuzana Hrušovská^{a,b}

^a Department of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, CZ-61200 Brno, Czech Republic

^b Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Veveří 97, CZ-61142, Brno, Czech Republic

Received 21 December 2005; accepted 9 March 2006

Available online 27 April 2006

Abstract

The interaction of stibine and bismuthine with a surface of bare and modified (Pt, Ir and Rh) molybdenum foil strips was investigated by atomic absorption spectrometry with a miniature hydrogen flame atomizer. Different trapping behavior of both analytes was observed contrary to selenium and arsenic hydrides. Maximum trapping efficiency of Sb and Bi is achieved at lower temperatures of 650–750 °C and 500–600 °C, respectively. Absence of hydrogen in argon does not affect trapping of these elements, whereas trapping of As and Se is feasible only in the presence of hydrogen. All used modifiers inhibit trapping of Bi and Sb when their amount exceeds 30 µg. Collected Sb is completely released at temperatures above 2200 °C, whereas a temperature of 1200 °C is sufficient for vaporization of Bi. Aerodynamic conditions of the injected gas near the molybdenum surface play the same role in trapping both analytes as for As and Se. Maximum trapping efficiencies are achieved at total gas flow rates of 60–70 ml min⁻¹ and with a capillary distance of 2 mm. Trapping of Sb is not influenced within the whole interferent mass range of 0–30 µg of As and Se, and 0–300 ng of Bi. Trapping of other analytes is affected by 1 to 2 orders of magnitude higher amounts of concomitant hydrides. According to thermodynamic calculations, the competitive occupation of active sites on the molybdenum surface by the AsO (g) and SbO (g) species and the formation of the inactive analyte–interferent diatomic BiSe (g) and AsSe (g) species can probably be the reason for these interference effects.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Bismuthine; Stibine; Hydride trapping; Molybdenum foil trap; Mutual interference

1. Introduction

An electrothermally induced collection of volatile hydride forming elements has become a simple and useful technique for pre-concentration and separation purposes in the trace and ultratrace analysis by atomic spectrometric methods [1,2], when using conventional graphite atomizers and various, mostly laboratory made, electrothermal devices [2–6]. Recently, we have reported on capability of trapping of arsenic and selenium

hydrides within miniature devices based on electrographite rod [7] and molybdenum foil [8]. General hydride trapping mechanism was observed in both devices at elevated temperatures above 1000 °C. As documented by comparing data in the preceding papers [7,8], the trapping process probably consists of two steps. The first one is the decomposition of hydride by hydrogen radicals produced in the reaction of hydrogen with traces of oxygen [9], while the subsequent step is the adsorption of intermediate decomposition products on the activated surface of the trap. Evidently, it is of a great interest to extend the recent study and focus further investigation on trapping behavior of other volatile hydride forming elements such as Sb and Bi in order to provide complementary data, which can be useful in practical applications of this technique.

Obviously, the efficiency of trapping of hydride forming elements within electrothermal devices might suffer from

[☆] This paper was presented at the Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV, held in Antwerp, Belgium, 4–9 September 2005 and is published in the special issue of Spectrochimica Acta Part B, dedicated to that conference.

* Corresponding author. Tel.: +42 532290246; fax: +42 541212113.

E-mail address: docekal@iach.cz (B. Dočekal).

mutual interference of all co-generated volatile hydrides released from the sample solution together with the analyte hydride. The co-generated interferent hydrides can compete in both processes mentioned above. To the best of our knowledge, these effects have not yet been systematically studied with metallic surfaces, such as molybdenum, tungsten, etc. Therefore, it is very useful to study potential trapping interference effects on molybdenum foil. This investigation can provide additional information to that obtained with the bare and modified graphite surface [10], and thus it can shed light on general processes of trapping and mutual interference effects.

The aim of this paper is to report on results of the study of interactions of bismuthine and stibine with surface of the bare and modified (Pt, Ir and Rh) molybdenum surface, and results obtained in the study of mutual trapping interference effects of hydrides co-generated simultaneously from 1 molar hydrochloric acid in all combinations of four elements (As, Bi, Sb and Se) investigated.

2. Experimental

2.1. Reagents and samples

The stock standard solutions (1 mg ml^{-1}) of antimony (III), arsenic (III), bismuth (III) and selenium (IV) were prepared by dissolving pro analysi grade potassium antimony (III) oxide tartrate hemihydrate (product no. 108092, Merck, Darmstadt Germany), As_2O_3 (Lachema, Brno, Czech Republic), Bi_2O_3 (Lachema) and SeO_2 (Lachema) in 1 mol l^{-1} hydrochloric acid. Standard solutions of As and Sb were stabilized in the lower valence state (III) with ascorbic acid and potassium iodide at concentration of 0.05% m/v and 0.03% m/v, respectively. Other reagents, such as solutions of modifiers (Ir, Pt and Rh) at metal concentration of 1 g l^{-1} , 0.5% m/v solution of sodium tetrahydroborate in 0.4% m/v sodium hydroxide, 1 mol l^{-1} hydrochloric acid, high purity water, and 4.6 (99.996% v/v) grade argon and 2.8 (99.8% v/v) grade hydrogen gasses, were the same as specified in Part 1 [8].

2.2. Instrumentation and procedures

A Perkin-Elmer (Norwalk, USA) model 3110 atomic absorption spectrometer equipped with a deuterium background correction system was employed in this study. Photron Super Lamps® (Photron, Victoria, Australia) of As, Bi, Sb and Se were used as specific radiation sources. Spectrometric measurements were performed at Bi 223.1 nm and Sb 217.6 nm lines with a 0.2 nm bandpass, and at As 193.7 nm and Se 196.0 nm lines with a 0.7 nm bandpass.

The miniature molybdenum strip device for electrothermal-induced collection of hydrides and their subsequent release is detailed in the previous Part 1 [8]. In order to improve the sensitivity of the measurement up to four times, the cylindrical quartz torch (i.d. 9.5 mm), supporting the hydrogen diffusion flame, was equipped in the upper end of the torch with a laboratory-made quartz T-tube, single-slot burner head. A miniature hydrogen diffusion flame was burning above the

29 mm long and 2 mm wide slot, thus forming a simple atomizer. The flame was supported by the gas mixture of hydrogen and argon at a flow rate of 215 ml min^{-1} and 800 ml min^{-1} , respectively. The same controller and two pyrometer systems, as specified in Part 1 [8], were employed in trapping experiments for achieving the required temperature and for simultaneous measurement of the actual temperature of the heated part of the strip. Uncertainty of temperature measurement reached 5% at maximum. Molybdenum foils were modified on the inner surface in the center of the strip by stepwise manual dispensing and drying of $10 \mu\text{l}$ portions of a modifier solution (1 mg ml^{-1}). Prior to the trapping experiments, the deposited modifier was reduced to metallic form in argon–hydrogen atmosphere by increasing stepwise the temperature up to 1200°C .

A laboratory made flow injection hydride generation system was of the similar design and parameters as reported in Part 1 [8]. The generation system was based on a 3-channel peristaltic pump, PTFE-reaction loop and gas–liquid separator with a forced outlet for liquid phase and with a PTFE-filter in an outlet for gaseous phase. The flow rates were 1.1, 3.6 and 5.0 ml min^{-1} for 0.5% m/v NaBH_4 solution, sample solution in 1 mol l^{-1} HCl and waste solution, respectively. The sample channel was equipped with a Knauer (Berlin, Germany) 6-port injection valve made of PEEK with a $100 \mu\text{l}$ sampling loop for performing flow injection of the sample solution. Argon was introduced in two channels, upstream of the reaction loop as reaction gas at a flow rate of 55 ml min^{-1} and into the gas–liquid separator as stripping gas at a flow rate of 10 ml min^{-1} . Contribution of chemically generated hydrogen to the total gas flow rate was 12 ml min^{-1} . The gaseous hydrides were directed perpendicularly towards the center of the bent part of the molybdenum foil via a wide bore (0.53 mm id) quartz GC-capillary. Unless otherwise stated the distance of the capillary orifice and the foil surface was 2 mm.

A twin channel hydride generation system was used in interference experiments [10]. It was based on two identical separate channels (same as described above) for independent generation and simultaneous introduction of analyte and interferent hydrides onto the surface of the molybdenum strip. Streams of gaseous phase from both channels were joined before entering the introduction capillary.

The temperature program of trapping and subsequent vaporization procedure is specified in Table 1. The peristaltic pump was activated and all flow rates were stabilized before starting the trapping step. The selected temperature of the strip was reached within the first step. The outlet of the gas–liquid separator was switched to the sampling capillary in the second step. Aliquots of 0.1 ml of sample solution (1 mol l^{-1} HCl), containing analyte and/or interferent, were delivered into the reaction loop instead of the blank solution by manually switching the sampling loop of the injection valve. The trapping behavior was estimated from atomic absorption spectrometry signals of the collected analyte that was vaporized in the step 5. Absolute limits of detection of 0.3 ng Sb, 0.2 ng Bi, 1.1 ng As and 1.3 ng Se were found when evaluating fluctuations of

Table 1
Temperature program for trapping and vaporization of the collected analyte

Step	Temperature/°C	Heating time/s
1 Temperature stabilization	Variable ^a	10
2 Sample injection	Variable ^a	1
3 Hydride trapping	Variable ^a	40
4 Pre-atomization conditioning	25	10
5 Vaporization, read command	Variable ^b	0.4
6 Cooling down	25	20

^a Trapping temperature 250–1400 °C. Optimum trapping temperature ranges were 650–750 °C for Sb, 500–600 °C for Bi and 1100–1200 °C for As and Se.

^b Vaporization temperature 1100–2400 °C. Optimum vaporization temperatures were 2200 °C for Sb, 1200 °C for Bi and 2400 °C for As and Se. Measurement of vaporization signals—reading time 1 s.

overall blanks (standard deviation of peak height absorbance readings of 0.003) and applying 3 s-criterion.

2.3. Thermodynamic calculations

Thermodynamic calculations were carried out in order to assess potential interference effects. The Chemeq[®] software, created at the Institute of Chemical Technology (ICT, Prague, Czech Republic) [11], was used for calculation of the composition of multi-component, multi-phase chemical equilibrium, based on convergence to minimum of Gibbs enthalpy (ΔG_{\min}) of the reaction system. Gaseous species considered in the system under conditions applied were: O₂, O, H₂, H, Ar, N₂, H₂O, Sb_{n=1 to 4}, SbH₃, SbO, Sb₄O₆, Bi_{n=1 to 4}, BiH₃, BiO, Bi₂O, Bi₂O₃, Bi₃O₄, Bi₄O₆, As_{n=1 to 4}, AsH₃, AsH₂, AsH, AsO, As₄O₆, Se_{n=1 to 8}, SeO, SeO₂, SeH₂, SeH, and analyte–interferent species SbSe, AsSe, Sb₂As₂, SbAs₃, AsSb₃, BiSe. Unfortunately, thermodynamic data for systems As–Bi and As–Sb have not yet been available in the literature. Therefore, the related calculations could not be carried out. The initial amounts of basic components were 6.2×10^{-3} mol Ar, 1.1×10^{-3} mol H₂ and 1.3×10^{-6} mol O₂, which relates to input of oxygen impurity of 0.03 ml min^{−1} found in solutions in the apparatus at the reaction point [9]. Specific values of amounts of all analytes 8×10^{-11} mol Sb (10 ng), 2×10^{-11} mol Bi (5 ng), 3×10^{-10} mol Se (25 ng) and 3×10^{-10} mol As (25 ng), and variable amounts of interferents of 0, 10, 30, 100, 300, 1000, 3000, 10 000 and 30 000 ng were taken into account in all meaningful combinations.

3. Results and discussion

3.1. Influence of trapping temperature and presence of hydrogen in the sheathing gas during the trapping step

The influence of the molybdenum foil temperature and concentration of hydrogen in the gaseous phase on trapping behavior of Bi and Sb were investigated. Dependence of the signal of the collected analyte on the trapping temperature is shown in Fig. 1 for a bare molybdenum surface and argon–hydrogen atmosphere of the flame supporting gas mixture. Maximum trapping efficiencies were found for Bi and Sb in the temperature ranges of 500–600 °C and 650–750 °C, respec-

tively. These optimum temperatures are approximately 300–500 °C lower than those found for As and Se (1100–1200 °C) in the same device [8]. For comparison, trapping curves of As and Se are also included in Fig. 1. Different trapping behavior of Bi and Sb can be also documented by influence of hydrogen in the gaseous phase during the trapping step. Contrary to As and Se, hydrogen does not affect the trapping of Bi and Sb, when admixed into the argon gas during the trapping step with the flow rate ranging from chemically generated (12 ml min^{−1} H₂) to the rate related to the composition of the flame supporting gas mixture (215 ml min^{−1} H₂). The same curves, as depicted in Fig. 1, were obtained for these analytes irrespective of the concentration of hydrogen in the gaseous phase. Further, when the total hydrogen flow rate decreased below 40 ml min^{−1}, collection yield of As and Se was significantly reduced, approaching zero. This is probably due to the reaction of the molybdenum surface with traces of oxygen and water vapor present as impurities in the gaseous phase. At elevated temperatures above 1000 °C, molybdenum surface is activated by hydrogen, so that it is capable of efficient trapping of hydrides of As and Se.

3.2. Influence of foil modification

Capability of trapping stibine and bismuthine on a modified surface of the molybdenum trap was also investigated. Rhodium, platinum and iridium were chosen as permanent modifiers and were introduced stepwise on the surface in amounts of 10, 30, 100 and 200 µg. Significant depletion of signals of collected Bi and Sb was observed when the amount of any modifier used exceeded 30 µg. An example of the influence of the mass of the rhodium modifier on the trapping behavior of Bi is shown in Fig. 2. Evidently, all the modifiers examined in this study inhibit the interaction of both analytes with active sites on the molybdenum surface. In contrast, these modifiers, as documented in Part I [8], do not significantly affect trapping of As and Se on the molybdenum surface. The maximum trapping efficiency of As and Se was independent of the

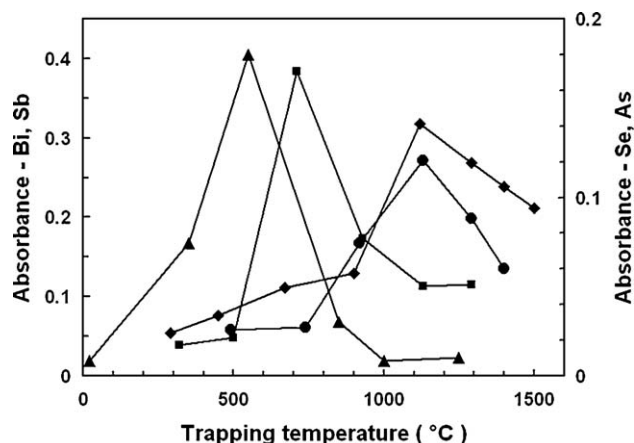


Fig. 1. Trapping curves of 5 ng Bi (▲), 10 ng Sb (■), 10 ng As (◆) and 10 ng Se (●) on the bare molybdenum strip in the presence of hydrogen in the gaseous phase (215 ml min^{−1}). Temperatures of 1200 °C, 2200 °C, 2400 °C and 2400 °C were applied for vaporization of Bi, Sb, As and Se, respectively.

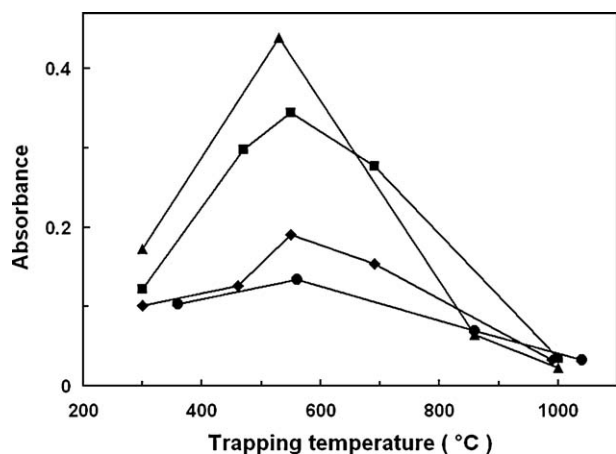


Fig. 2. Trapping curves of 5 ng Bi for the molybdenum strip treated with 0- (▲), 10- (■), 30- (◆) and 100- (●) μg Rh. A temperature of 1200 °C was applied for vaporization.

modifier amount applied in the range from 0 to 200 μg . Their signal profiles were higher, more reproducible and symmetrical when increasing modifier amount.

3.3. Trapping isotherms

Trapping isotherms for stibine and bismuthine were measured with the bare strip in the optimum trapping temperature ranges, at temperatures of 710 °C and 570 °C, respectively, in order to estimate collection capacity of the foil surface. The isotherm of Sb was very close to the linear fit (correlation coefficient was better than 0.98) up to analyte mass of 25 ng Sb (see Fig. 3). As mentioned in the previous Part 1 [8], the isotherms of As and Se (shown also in Fig. 3 for comparison) were also very close to the linear fit even at analyte mass of 100 ng. To the contrary, the isotherm of Bi (measured at a prominent line with reduced sensitivity) exhibited a remarkable curvature indicating a lower trapping capacity. The isotherm was linear approximately up to 15 ng Bi. This observation documents that the trapping process of Bi differs from those of As, Sb and Se. Nevertheless, it can be concluded that the trapping capacity of the foil surface is relatively high and adequate for analytical purposes in the determination of these analytes at the trace element level.

3.4. Influence of carrier gas flow rate and capillary distance

Preliminary experiments proved that the overall efficiency of generation of both hydrides and their transport into the trapping chamber is independent of the injection gas flow rate between the minimum and the maximum achievable rates of 40 ml min^{-1} and 260 ml min^{-1} . A similar behavior was observed for arsenic and selenium hydrides, as mentioned in Part 1 [8]. The maximum trapping efficiency was also reached at a flow rate close to 70 ml min^{-1} , and at a distance of 2 mm between the tip of the introduction capillary and the foil surface. Obviously, aerodynamic conditions prevailing near the capillary orifice and the molybdenum foil during the trapping step play the same role in trapping of all analytes studied.

3.5. Vaporization of trapped analytes

Vaporization experiments showed that collected Sb is completely released at temperatures above 2200 °C. It is also bonded strongly to the molybdenum surface as As and Se (see Part 1 [8] for details). To the contrary, Bi exhibited a different behavior. A relatively low temperature of 1200 °C was sufficient for achieving a complete vaporization of trapped Bi. Probably, the conversion of the trapped Bi to the hydride form is in analogy responsible for the vaporization of Bi, as documented by Cankur et al. for releasing Bi from tungsten coil surface [6].

The heating vaporization pulse should be very short to prevent losses of the analyte on the inner quartz wall of the trap chamber and to perform efficient transport of the analyte into the diffusion flame. In the present experimental arrangement, the optimum heating pulse was found to be 0.4 s in duration (see Table 1).

3.6. Mutual trapping interference effects

Potential mutual interference effects in trapping on the molybdenum foil were studied in all combinations of four elements co-generated from 1 molar hydrochloric acid by using a twin channel system. The analytes at a mass level of 25 ng As, 5 ng Bi, 10 ng Sb and 25 ng Se were generated as hydrides and trapped in the optimum collection temperature range, at the temperature of 1220 °C, 550 °C, 740 °C and 1120 °C, respectively. Interferent hydrides were generated in the second separate channel. Except for Bi, the mass of an interferent was varied in the range of 0–30 μg . The applicable mass of Bi was only limited to the range of 0–300 ng Bi due to the formation of a precipitate during the hydride generation at higher interferent concentrations. Preliminary experiments in continuous mode of hydride generation without trapping procedure proved that miniature hydrogen diffusion flame is robust for mutual atomization interference effects at analyte and interferent concentration levels applied. Hence any relative change in analyte signal can be attributed to effects of interferent during

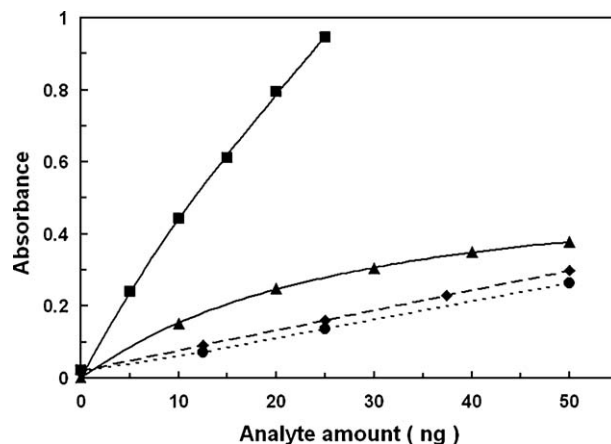


Fig. 3. Trapping isotherms of Bi (▲), Sb (■), As (◆) and Se (●) measured at temperatures of 570 °C, 710 °C, 1140 °C and 1180 °C, respectively. Temperatures of 1200 °C, 2200 °C, 2400 °C and 2400 °C were applied for vaporization of Bi, Sb, As and Se, respectively.

the trapping process. The influence of interferents is presented in Figs. 4A–C. Dotted lines in these graphs represent tolerance limits. These limits were defined as the maximum tolerable bias, which corresponds to the 10% relative deviation of the respective signal recorded in the presence of an interferent

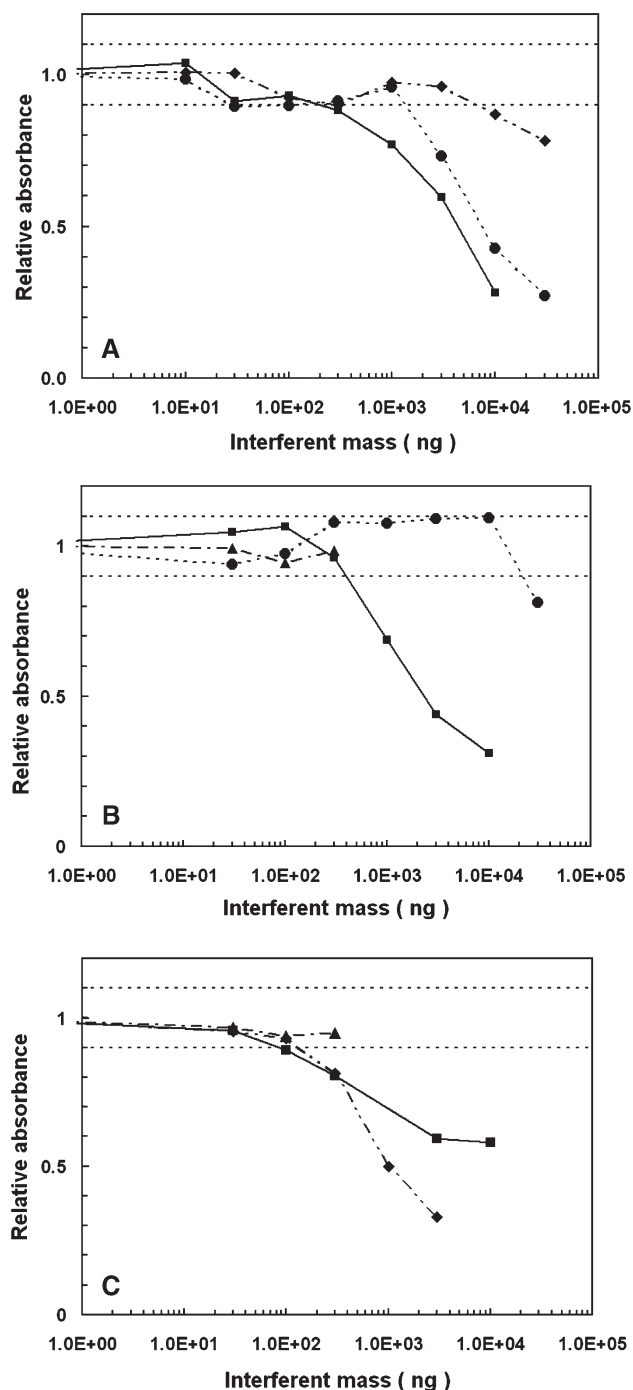


Fig. 4. (A) Interference of As (◆), Sb (■) and Se (●) on trapping of 5 ng Bi at a temperature of 550 °C. A temperature of 1200 °C was applied for vaporization. (B) Interference of Bi (▲), Sb (■) and Se (●) on trapping of 25 ng As at a temperature of 1220 °C. A temperature of 2400 °C was applied for vaporization. (C) Interference of As (◆), Bi (▲) and Sb (■) on trapping of 25 ng Se at a temperature of 1120 °C. A temperature of 2400 °C was applied for vaporization. Dotted lines represent 10% tolerance limit.

from that signal obtained in the absence of an interferent. Results found within this interval are assumed to relate to non-interfering conditions.

Antimony as the analyte is not affected by As, Bi and Se within the whole interferent mass range applied. According to the thermodynamic calculations, Sb exhibits an extraordinary affinity for oxygen, so that the SbO (g) component prevails in these analyte–interferent systems at 740 °C, irrespective of the mass of the interferent. Evidently, this component manifests a strong adsorption affinity to the molybdenum surface. For the arsenic interferent, SbAs₃ (g) and SbAs (g) components contain 1% of the total analyte amount each at 30 μg As. Thus, the interference due to the formation of interelement Sb–As compounds is negligible. Data for Sb–Bi system are not available. Nevertheless, Bi (g) and Bi₂ (g) components can be expected as the main interferent species in analogy to other bismuth systems. Collection of these species is negligible at a temperature of 740 °C. Distribution of selenium interferent species does not change within the whole mass range. Consequently, Bi and Se do not significantly influence the trapping process of Sb.

Bismuth as the analyte is affected by As, Sb and Se when the mass of an interferent exceeds 1 μg As, 300 ng Sb and 1 μg Se (Fig. 4A). According to the thermodynamic calculations, the species Bi (g) and Bi₂ (g) predominate at temperatures of 500–600 °C, so that these species are probably adsorbed on the molybdenum surface. This is in a good agreement with the vaporization behavior of the trapped analyte mentioned in the previous section. In the system Bi–Se, the diatomic component BiSe (g) seems to be the main component of Bi in this temperature range when the amount of Se exceeds 3 μg Se. Consequently, the interference effect of Se can be attributed to the formation of this compound that is not trapped. Unfortunately, thermodynamic data for the systems Bi–As and Bi–Sb are not available in the literature, thus it is not possible to draw any conclusion on the interference effects of As and Sb.

Arsenic as the analyte is not affected by Bi in the whole mass range (Fig. 4B). Selenium as the interferent reduces at 30 μg Se slightly the signal of As below the tolerable value. In addition, Sb reduces the signal of As, when its amount is higher than 300 ng Sb. According to the thermodynamic calculations, the AsO (g) and As (g) components significantly predominate irrespective of the amount of all interferents at 1200 °C, the latter one forming approximately a 10% fraction of the total content of As. One can suppose that AsO (g) is the component trapped in the interaction with molybdenum. When the high amount of Se is present (30 μg Se), the diatomic AsSe (g) component fraction amounts to several percent. Thus, a slight interference of Se can be caused by a loss of this gaseous component during the trapping step. Distribution of Se among various species indicates that the Se₂ (g) component might also interfere with AsO (g) by occupying the active sites on the molybdenum surface. In the As–Sb system, SbO (g) is the most predominant interferent component (>99%) at a temperature of 1200 °C, so that the strong interference can be attributed to competitive reactions of the analyte AsO (g) and the interferent SbO (g) species with the activated molybdenum surface.

Selenium as the analyte is not affected by Bi in the whole mass range (Fig. 4C). As and Sb interfere when the mass of an interferent exceeds 100 ng. According to the thermodynamic calculations, distribution of Se among the species of Se does not significantly change at temperatures close to 1100 °C within the whole interferent mass range. It is difficult to recognize which species of Se are trapped in the interaction with the molybdenum surface. Probably, intermediate elemental species might be the adsorbed ones. When increasing the amount of the arsenic interferent, the percentage of the AsO (g) component decreases and the percentage of the As₂ (g) component increases. The latter component predominates above 300 ng As. Nevertheless, concentration of the AsO (g) component increases even when its fraction decreases with the increasing total amount of As introduced. Interference of As can be attributed to the occupation of the active molybdenum surface by both As₂ (g) and AsO (g) species. In the Se–Sb system, the distribution of Sb species is not significantly influenced by the amount of the interferent. The SbO (g) component is the main component at a temperature of 1100 °C in the whole mass range applied, so that this component might interfere by saturating the active sites of the molybdenum foil even at this temperature.

Acknowledgements

This work was supported by The Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (Project No. A400310507) and by the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (Project No. G6/919/2005 of FRVS). The authors thank their colleagues from the Institute of Analytical Chemistry ASCR, Mr. J. Kratzer for helpful assistance in thermodynamic calculations and Dr. J. Dědina and his co-workers Dr. T. Matoušek, Mrs. V. Korunová and Dr. M. Vobecký for stimulating and critical comments during the experimental work and the preparation of the manuscript.

References

- [1] J. Dědina, D.L. Tsalev, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Chichester, 1995, pp. 56–60.
- [2] H. Matusiewicz, R.E. Sturgeon, Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 377–397.
- [3] P. Niedzielski, M. Siepak, Determination of Sb (III) and Sb (V) in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ trapping in a graphite tube, *Anal. Lett.* 36 (2003) 971–986.
- [4] F. Barbosa Jr., S. Simião de Souza, F.J. Krug, In situ trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 382–388.
- [5] H. Matusiewicz, M. Kopras, Simultaneous determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se) and Hg in biological and environmental reference materials by electrothermal vaporisation-microwave induced plasma-optical emission spectrometry with their in situ trapping in a graphite furnace, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1415–1425.
- [6] O. Cankur, N. Ertaş, O.Y. Ataman, Determination of bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated W coil and hydride generation atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 603–609.
- [7] B. Dočekal, Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices: part 2. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a surface and in a cavity of a graphite rod, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 497–503.
- [8] B. Dočekal, S. Gucer, A. Selecká, Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices: part 1. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a molybdenum foil strip, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 487–495.
- [9] A. D'Ulivo, L. Lampugnani, J. Dědina, Effect of contamination by oxygen at trace level in miniature flame hydride atomisers, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 40–45.
- [10] Z. Hrušová, B. Dočekal, Mutual interference effects of arsenic, antimony and bismuth hydrides in trapping of selenium hydride within an iridium-modified transversally-heated graphite tube atomiser, in: R. Van Grieken (Ed.), *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV*, Book of Abstracts, Antwerp, Belgium, 2005, p. 276.
- [11] J. Leitner, P. Vonka, P. Chuchvalec, Software Chemeq®, Institute of Chemical Technology (ICT), Prague, Czech Republic, 1995.

Príloha 10



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

Trapping interference effects of arsenic, antimony and bismuth hydrides in collection of selenium hydride within iridium-modified transversally-heated graphite tube atomizer

Zuzana Furdíková^{a,b}, Bohumil Dočekal^{b,*}^a Department of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, CZ-61200 Brno, Czech Republic^b Institute of Analytical Chemistry of the Academy of Sciences of the Czech Republic v.v.i., Veveří 97, CZ-60200, Brno, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 December 2008

Accepted 3 March 2009

Available online xxxx

Keywords:

Selenium hydride trapping

Arsine

Stibine

Bismuthine interference

Graphite tube atomizer

ABSTRACT

Interference effects of co-generated hydrides of arsenic, antimony and bismuth on trapping behavior of selenium hydride (analyte) within an iridium-modified, transversely heated graphite tube atomizer (THGA) were investigated. A twin-channel hydride generation system was used for independent separate generation and introduction of analyte and interferent hydrides, i.e. in a simultaneous and/or sequential analyte–interferent and interferent–analyte mode of operation. The influence of the analyte and modifier mass, interferent amount, trapping temperature and composition of the gaseous phase was studied. A simple approach for the elimination of mutual interference effects by modification of the gaseous phase with oxygen in a substoichiometric ratio to chemically generated hydrogen is proposed and the suppression of these interference effects is demonstrated. A hypothesis on the mechanism of trapping and mutual interference effects is drawn.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

At present time, the technique of volatile hydride generation combined with in atomizer analyte collection becomes a useful method in the trace element determinations of volatile hydride forming elements (As, Bi, Ge, In, Pb, Sb, Se, Sn and Te) by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) [1].

Obviously, this technique might suffer from mutual interference of other hydride forming elements released from the sample solution together with the analyte hydride. Very rare information on these potential interference effects has been published until now. Dědina and co-workers presented in several conference contributions [2–4] the results of preliminary interference studies. They investigated these potential effects by radiotracer technique, using ⁷⁵Se and ⁷³As nuclides, and by atomic absorption spectrometry in Varian GTA 96 longitudinally heated graphite tubes modified with chemically deposited palladium [2–4] and iridium [4], and electrically sputtered iridium [4]. They observed that the extent of interference effects decreases with “surface trapping capacity”, which relates to modifier type (Pd, Ir), its mass and a temperature of its thermal pre-treatment. Mutual interference is more pronounced at low trapping temperatures. Tolerance limits, corresponding to 10% signal reduction, were found at interferent amount of 0.2–0.6 µg (Sb, As, Se). Introduction of analyte and interferent hydrides in various sequences led to different results indicating complexity of the trapping process. Evidently,

further detailed systematic study should be performed to shed light on processes causing mutual interference effects in order to develop procedures of their elimination.

The experimental design is very complex in the study of mutual interference effects. For clarity of reporting on these effects, it is very useful to reduce the investigation only for a specific combination of one analyte and potential interferents. Therefore, this work is exclusively focused on reporting interference of co-generated arsine, bismuthine and stibine on in situ collection processes of selenium hydride within permanently iridium-modified, transversely heated, graphite tube atomizer (THGA). A twin-channel hydride generation system was employed for performing separate and independent generation and introduction of analyte and interfering hydrides. Influence of the modifier mass, interferent amount, trapping temperature and composition of the gaseous phase was studied in this work.

2. Experimental

2.1. Reagents and samples

The stock standard solutions (1 mg ml^{−1}) of antimony (III), arsenic (III), bismuth(III) and selenium (IV) were prepared by dissolving pro analysi grade potassium antimony (III) oxide tartrate hemihydrate (product no. 108092, Merck, Darmstadt Germany), As₂O₃ (Lachema, Brno, Czech Republic), Bi₂O₃ (Lachema) and SeO₂ (Lachema) in 1 mol l^{−1} hydrochloric acid, respectively. Antimony and arsenic standard solutions were stabilized in the lower valence state with ascorbic acid and

* Corresponding author. Tel.: +420 532290246; fax: +420 541212113.

E-mail address: docekal@iach.cz (B. Dočekal).

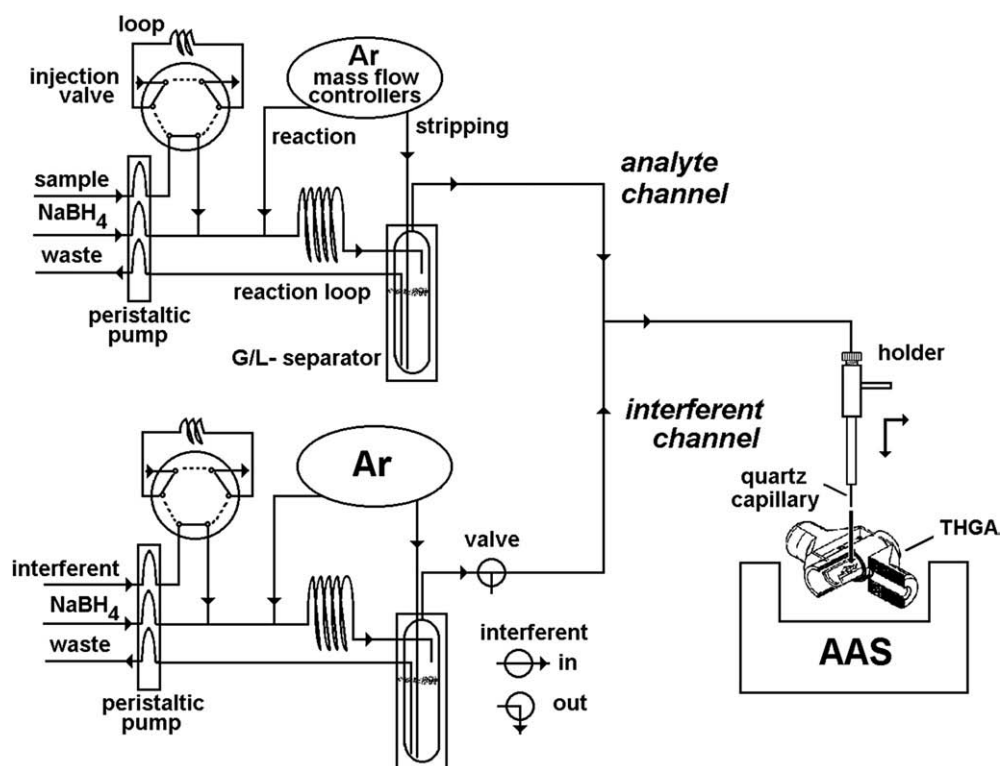


Fig. 1. Scheme of the twin-channel hydride generation system and its coupling to the electrothermal atomizer.

potassium iodide in concentration of 0.05% m/v and 0.03% m/v, respectively. The solution of a modifier was prepared from ammonium hexachloroiridate (IV) (product no. 77-0020, Strem Chemicals, Newburyport, MA, USA) at a metal concentration of 1 g per liter.

Sodium tetrahydroborate was of pro analysi grade (product no. 6371, Merck). Prior to use, the 0.5% m/v solution of sodium tetrahydroborate in 0.4% m/v sodium hydroxide was prepared fresh daily. Hydrochloric acid was of pro analysi grade (Lachema). High purity water, prepared by the Ultra CLEAR UV system (Hamburg, Germany), was used throughout the experiments. Argon was of 5.0 (99.999% v/v) grade (Technoplyn-Linde, Brno, Czech Republic).

2.2. Instrumentation and procedures

A Perkin–Elmer (Norwalk, USA) Model 4110 ZL atomic absorption spectrometer equipped with a standard transversally-heated graphite tube atomizer (THGA) (part no. B0504033) and a longitudinal Zeeman-effect background correction system was employed. As a specific radiation source, the Perkin–Elmer selenium electrodeless discharge lamp (system II) was operated at 240 mA. Spectrometric measurements were performed at a prominent 196.0 nm line and in some complementary experiments also at alternate 204.0 and 206.3 nm lines with 2.0, 0.7 and 0.7 nm band-pass, respectively. Transient signals were recorded and both peak height and integrated absorbance values were evaluated.

The hydrides were introduced into the THGA by means of a modified moving part of a conventional fume extraction assembly (part No. B 050-3977 – see Ref. [5] for details). A wide bore quartz GC-capillary (5 cm long) with internal diameter of 0.53 mm was employed as an injection capillary. To prevent losses of hydrides in this capillary at elevated temperatures, it was additionally insulated by a larger concentric quartz capillary of 1 mm in diameter, fastened in a graphite tip holder of the modified extraction assembly [5]. The

position of the capillary above the platform surface was precisely adjusted by means of a screw in the upper part of the extraction assembly. The distance of 2 mm was found as an optimum within preceding studies [5,6].

The apparatus for generation, separation and transport of hydrides to the atomizer was of a similar design as reported in previous papers [5,7]. The manifold is depicted in Fig. 1. It consisted of two identical separate channels for independent generation and introduction of analyte and interferent hydrides into the atomizer, i.e. simultaneous or in sequences analyte–interferent and interferent–analyte. The peristaltic pump (model 72624-71, Ismatec, Switzerland) was fitted with Tygon tubes. The flow rates were 0.95, 3.34 and 4.9 for 0.5% m/v NaBH₄ solution, sample solution in 1 mol l^{−1} HCl and waste solution, respectively. In addition, both channels were equipped with a Knauer (Berlin, Germany) 6-port injection valves made of PEEK with a 100 µl

Table 1

Temperature program for trapping and atomization of the collected analyte.

Step	Temperature (°C)	Ramp time (s)	Heating time (s)
1 Temperature stabilization and sample injection – 1st introduction	Variable ^a	10	10
2 Hydride trapping – 1st introduction	Variable ^{a,b}	1	40
3 Cooling down	20	1	30
4 Temperature stabilization and sample injection – 2nd introduction	Variable ^a	10	10
5 Hydride trapping – 2nd introduction	Variable ^{a,b}	1	40
6 Pre-atomization conditioning	300	1	10
7 Atomization	2000 ^{b,c}	0	5
8 Clean out	2100	1	2

^a Trapping temperature 300–1100 °C.

^b Internal gas stop.

^c Read command, reading time 5 s.

sampling loops for performing flow injection of the sample solutions. Hydrides were generated in PTFE-reaction loops (id 1/16", length 100 cm) and separated in gas–liquid separators with a forced outlet for liquid phase and with a PTFE-membrane filter (pore size 0.5 μm , type TE 36, Schleicher & Schuell, Dassel, Germany) in an outlet of the gaseous phase [8]. Argon was introduced in two channels, as reaction and stripping gas, upstream of the reaction loop at a flow rate of 50 ml min^{-1} and into the gas–liquid separator at a flow rate of 12 ml min^{-1} , respectively. The outlets of gas–liquid separators were joined and then attached to the injection capillary. In the interference study, the gaseous phase from the interference channel was allowed to admix to analyte hydride by switching the valve. Before experiments, performance of both channels was checked with selenium standard solution. Both channels exhibited the same efficiency. It was also proved that changes in total gas flow rate, related to switching both streams of the injected gaseous mixtures, did not affect the selenium trapping efficiency within the range of the flow rate of 70–300 ml min^{-1} , irrespective in which point or channel additional gas was introduced. Contribution of hydrogen generated chemically in one channel to the total gas flow rate was approximately 12 ml min^{-1} .

The temperature program for in situ trapping and subsequent atomization is summarized in Table 1. This program is designed for subsequent introduction of analyte and interferent and vice versa. For simultaneous introduction of both types of hydrides, steps 3, 4 and 5 were skipped. The peristaltic pump was activated and all flow rates were stabilized before starting the trapping step. The selected temperature of the tube was reached within the first step. The introduction capillary was inserted into the atomizer before starting the second step and removed after the last trapping step. When applicable, the outlet of the gas–liquid separator of the interferent channel was joined to the analyte channel in the corresponding step. Aliquots of 0.1 ml of sample solution (1 mol l^{-1} HCl), containing selenium in analyte channel and interferent in the second channel, were delivered at the start of the corresponding trapping step (step 2 and/or step 5) into the reaction loop instead of the blank solution by manually switching the sampling loop.

In comparative measurements when aqueous selenium standards were introduced into the atomizer, two drying steps 110 $^{\circ}\text{C}$ for 20 s and 130 $^{\circ}\text{C}$ for 30 s were included at the start of the program, and the trapping steps (steps 2 to 5) were skipped.

The platform of the atomizer was exclusively treated with iridium to maintain permanent modification of its surface. For this purpose, 50 μl portions of diluted modifier solution were injected by the sampler onto the platform and dried until the mass of the modifier reached the target value. Afterwards the iridium deposit was reduced at 1200 $^{\circ}\text{C}$ for 20 s (ramp time 10 s) two times and then treated under conditions specified for atomization step.

2.3. Thermodynamic calculations

In order to discover potential interfering species, additional thermodynamic calculations were carried out by means of a software Chemeq®, compiled at the Institute of Chemical Technology (ICT, Prague, Czech Republic) [9]. Based on convergence to minimum of Gibbs enthalpy (ΔG_{min}) of the reaction system, the composition of multi-component, multi-phase chemical equilibrium was assessed. Gaseous species, considered in the system under conditions applied, were: O_2 , H_2 , H , $\text{Se}_{n=1-8}$, SeO , SeO_2 , SeH_2 , SeH , AsSe , $\text{As}_{n=1-4}$, AsH_3 , AsH_2 , AsO , As_4O_6 , Ar , O , N_2 , H_2O and analogous species of Bi and Sb. Unless otherwise stated, the initial amounts of components were: 3.1 10^{-3} mol Ar, 1.1 10^{-3} mol H_2 , 5.0 10^{-11} mol Se, and 1.3 10^{-6} mol O_2 that related to input of oxygen impurity of 0.03 ml min^{-1} found in solutions in the apparatus at the reaction point [10]. When applicable, specific values of analyte amount and varying amounts of interferents introduced and oxygen admixed to argon gas were taken into account.

3. Results and discussion

3.1. Trapping of selenium

3.1.1. Trapping capacity

In order to assess the trapping capacity of the atomizer, the trapping behavior of selenium hydride was investigated in series of experiments, at first in absence of any interferent, when the analyte and modifier mass increased up to 100 ng Se and 200 μg Ir. The measurements of loading (calibration) curves were performed at prominent (196.0 nm) and alternate (204.0, 206.3 nm) analytical lines within relevant analyte mass ranges related to a linear part of calibration curves. Linearity of these curves was proved in preliminary experiments by using aqueous selenium standards. Consequently, any bias from the linearity of the calibration lines in trapping experiments could be then assigned to the changes in trapping behavior of the analyte on the modified surface.

Evaluation of loading experiments at the prominent line (up to 10 ng Se) did not exhibit any change from the linearity. In contrary, significant changes were observed (see Fig. 2) at alternate lines when loading was increased up to 100 ng Se. As can be deduced from the signals and the graph presented in Fig. 2, selenium is trapped more efficiently and converted to a more stable form when increasing the amount of the modifier. Presence of two different atomization precursors of the trapped analyte can be expected. Significant proportional changes in a peak shape, i.e. proportion of the first and the second part of the signal related to different analyte loadings could be observed when small amounts of the modifier were only applied. The first part of the signal, reflecting the more volatile precursor, predominates at higher analyte loadings and low modifier amounts (0–500 ng Ir).

Linearity of the calibration curves in Fig. 2 is reached for the modifier amount of 200 μg Ir. This indicates that this mass of the modifier represents the sufficient trapping capacity of effective trapping of selenium in an analytically relevant mass range, even up to the amount of 100 ng Se. Higher amounts of the modifier caused signal distortion and pronounced signal tailing. Therefore, the amount of 200 μg Ir was chosen in further experiments of the investigation of mutual interference effects.

Additional experiments also proved that the surface modified with 200 μg Ir is capable of subsequent trapping of selenium with the same efficiency at analytically relevant mass of 2 ng Se in five subsequent collection runs even when the atomization step was omitted. This is

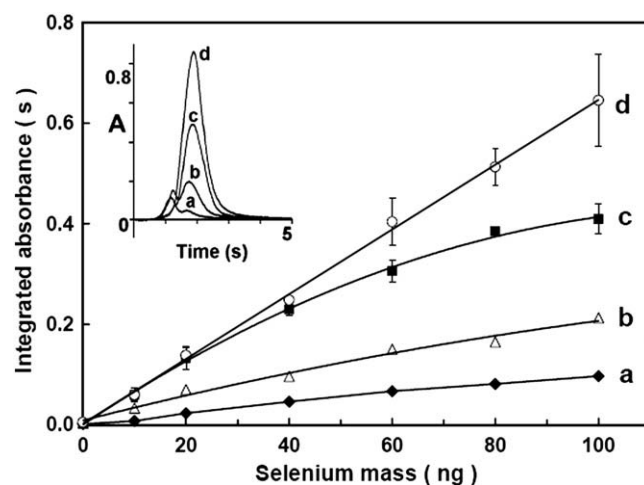


Fig. 2. Trapping isotherms measured at 400 $^{\circ}\text{C}$ at the alternate selenium 204.0 nm line for various modifier amounts — (a) 0 (b) 0.5 (c) 5 and (d) 200 μg Ir. Inset shows corresponding transient signals for 100 ng Se. Error bars represent standard deviation of 5 replicate measurements.

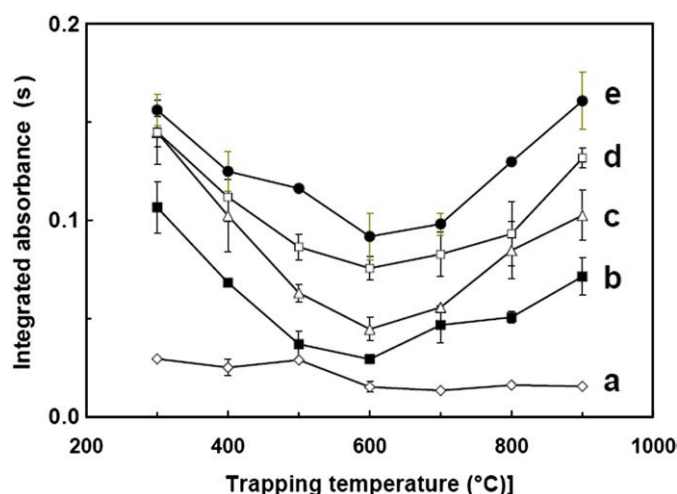


Fig. 3. Effect of the trapping temperature on collection of 2 ng Se (measured at the prominent selenium 196.0 nm line) for various modifier amounts – (a) 0 (b) 0.1 (c) 0.5 (d) 5 and (e) 200 µg Ir. Error bars represent standard deviation of 5 replicate measurements.

an evidence for negligible saturation of the modified surface by co-generated hydrogen and water vapor gasses released and transported during the hydride generation. Another experimental series also showed that the sample volume injected for hydride generation (0.1–2 ml) does not affect the signal of 2 ng Se. It suggests that concentration of hydride in gaseous phase within a prolonged introduction period does not influence the trapping efficiency.

3.1.2. Influence of trapping temperature and modification

The effect of a temperature and a modifier mass on trapping behavior of selenium is depicted in Fig. 3. The graph proves the stabilization effect of the modifier mentioned in the previous chapter. Characteristic signal depletion can be observed when the trapping temperature of the modified platforms reaches approximately 600 °C. Nevertheless, the ageing process of several dozen of atomization runs reduces the dip on the curve to negligible value, so that afterwards a constant signal is observed in the whole temperature range for tubes modified with 200 µg Ir.

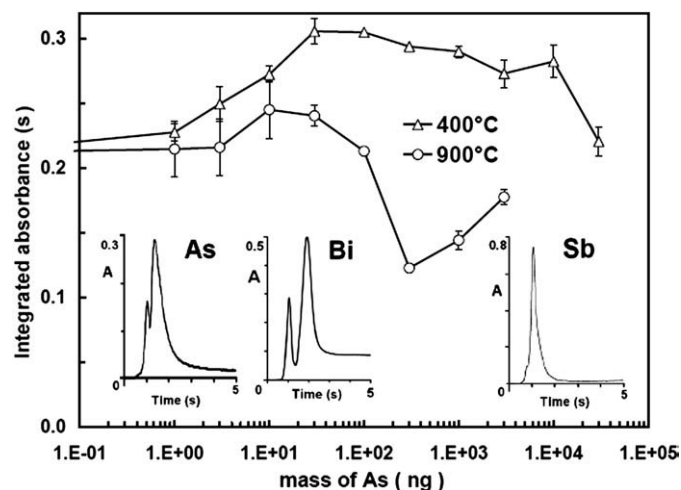


Fig. 4. Effect of interferent amount (As) on collection of selenium hydride (4 ng Se, measured at 196.0 nm line, modifier amount of 200 µg Ir and temperatures of 400 °C and 900 °C). Insets show selenium transient signals when hydrides of 1 µg As, 0.3 µg Bi and 10 µg Sb, respectively were generated and trapped at 400 °C simultaneously with selenium hydride. Error bars represent standard deviation of 5 replicate measurements.

The first part of the double peak signal, observed at low modifier amounts (as shown in the inset of the Fig. 2), is significantly reduced, when increasing the trapping temperature, so that the contribution of this part to the integrated absorbance value is negligible at temperatures above 600 °C. It proves that this volatile precursor is formed only at low temperatures.

3.2. Mutual interference effects

3.2.1. Influence of interferent amount and trapping temperature

The influence of interferent amount (0–30 µg) on selenium trapping behavior in simultaneous mode of introduction of both hydrides is documented in Fig. 4. The interference appears to be manifested by a formation of pre-peaks at interferent amounts of 30 ng As, 10 ng Bi at 100 ng Sb (shoulder) at temperatures below 600 °C. Furthermore, a considerable tailing of the signals is also found at microgram interferent mass level. Evidently, this type of distorted signals can not be evaluated in quantitative analysis. As shown in the insets of the Fig. 4, the extent of splitting of the selenium signal is related to the interferent type. It is pronouncing in an interferent order Sb, As and Bi. At temperatures above 600 °C, the analyte signal is significantly reduced and the pre-peak is not formed (see Fig. 5). The same trapping behavior described in Figs. 4 and 5 for arsenic was also observed for antimony and bismuth.

3.2.2. Effect of modification and trapping sequence

Additional collection experiments with varying amounts of the modifier showed that selenium is more effectively trapped at higher modifier amounts. Interference effects mentioned above were not so pronounced when higher amounts of the modifier were applied. Similar signals were found when generating and trapping hydrides simultaneously and in the sequence analyte–interferent. In contrast, interference effects were not so strongly manifested in the inverse sequence interferent–analyte (see Fig. 5). Nevertheless, signal profiles observed in these three modes of operation exhibited the similar shape. This observation suggests that exchange processes can be expected in subsequent trapping steps and that the modified surface is capable of effective trapping even in presence of adsorbed interferent. At high temperatures above 600 °C, the interference is predominantly expressed obviously in the gaseous phase. At temperatures below 600 °C, the same splitting of the signals remained irrespective of the mode of hydride introduction, when interferents were present.

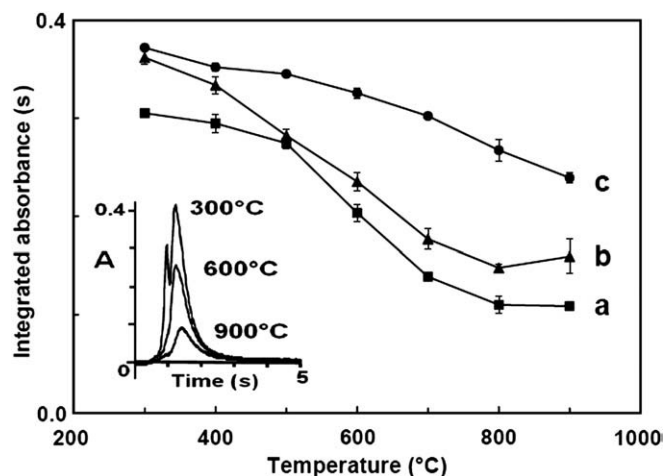


Fig. 5. Effect of temperature on collection of selenium hydride (4 ng Se) generated and trapped (a) simultaneously, in sequences (b) analyte/interferent and (c) interferent/analyte in presence of 1 µg As as an interferent (measured at 196.0 nm line, modifier amount of 200 µg Ir). The inset shows influence of temperature on selenium transient signals for simultaneous mode of operation. Error bars represent standard deviation of 5 replicate measurements.

Obviously, competitive processes prevail on the modified surface of the graphite.

3.3. Thermodynamic calculations

Thermodynamic calculations were performed in order to assess the abundance of individual analyte and interferent species within an atomizer during the trapping step at temperatures between 300 °C and 1200 °C. They suggest that SeH_2 (g) is the major analyte component present in the gaseous phase in the temperature range of 300–1000 °C. This component is accompanied in addition by SeH (g) and Se (g) species at temperatures above 1000 °C. This distribution pattern should not change when interferents (As, Bi and Sb) are admixed in amounts up to 30 µg. The addition of oxygen to the mixture in substoichiometric ratio (in the range from the trace level of 0.03 up to 12 ml min⁻¹) with respect to chemically generated hydrogen (with approximate rate of 12 ml min⁻¹ per one channel) should not play any role in distributing selenium among their major species. The only exception holds for bismuth at equimolar concentration of oxygen (12 ml min⁻¹) whereas a component BiSe (g) should be formed at the expense of SeH_2 (g) with the maximum abundance of 40% at a temperature of 600 °C.

Consequently, the interference effects described in previous paragraphs could be assigned to the changes in speciation of interferents. According to the thermodynamic calculations, polyatomic species of As and Bi should be expected in the gaseous phase at temperatures below 600 °C (tetraatomic) and 800 °C (diatomic), respectively. Antimony, exhibiting very strong affinity to oxygen, forms predominantly antimony monoxide at a trace level of oxygen (0.03 ml min⁻¹), and therefore the abundance of its polyatomics at temperatures below 600 °C should be significantly lower than those for As and Bi, even at the maximum interferent loadings applied in this study. According to calculations the polyatomics of As, Bi and Sb should be converted to related oxides, when increasing the concentration of oxygen in the mixture under substoichiometric conditions.

Going out from the results of our previous studies [5], literature data [11,12], results of thermodynamic calculations and general phenomena of interference effects observed in this study, a hypothesis on mechanism of trapping and mutual interference effects can be drawn. Generally, two mechanisms can be recognized.

At temperatures above 600 °C, the trapping mechanism is assumed as two step process, as concluded in our recent paper [5]. In the first step, the reaction of hydrogen with oxygen impurity is induced and considerably promoted, after gaseous phase leaves the introduction capillary and comes in to the contact with a hot wall of the atomizer. Hydrides are atomized in the graphite tube by free reactive hydrogen radicals formed by this reaction [11]. In the second step, reaction products containing analytes are subsequently trapped on an activated surface within the atomizer. Obviously, potential interferents can compete in these processes, either in consumption of free hydrogen radicals in gaseous phase, or in occupying active sites on the surface of the atomizer. Interference would manifest in signal depletion due to the losses of analyte from the atomizer. Observation of single reduced signals of selenium after high temperature trapping is consistent with this assumption.

At temperatures below 600 °C, the decomposition and trapping processes take place under catalysis of iridium, in the surface layer of the modified graphite. This mechanism is characterized by Sturgeon and co-workers [12] as “dissociative chemisorption”. According to their observations regarding appearance time of individual signals of sequestered elements, the first part of the double signal found in the present mutual interference study can be assigned in analogy to the weakly bound analyte associated with graphite and interferent polyatomics, and the second part of the signal to the analyte strongly stabilized on the iridium-modified surface. Evidently, changes in proportions of the transient signals correlate with the catalytic activity

of the surface, loading by the analyte and interferents, and also with concentration of oxygen in the gaseous phase.

Assuming the same mechanism as in the high temperature trapping process, in this instance under catalysis of iridium in the surface layer, the role of oxygen might be positive in overcoming of mutual interference effects by increasing the concentration of free hydrogen radicals and by converting interferent polyatomics to oxidic species. Therefore, a simple modification of the gaseous phase in the gas–liquid separator by admixing oxygen (air) in substoichiometric ratio to generated hydrogen should be the procedure of choice for suppressing the interference.

3.4. Suppression of mutual interference effects

The effect of addition of oxygen (from trace level of 0.03 to 12 ml min⁻¹) in form of air into the gaseous phase separated in the gas/liquid separator during collection of selenium at temperatures of 400 °C and 900 °C in presence of arsine is shown in Fig. 6. Analogously, similar results were obtained when bismuthine and stibine were introduced as interferents. Corrosion of graphite, and consequently reduction in tube life time, was observed at elevated temperatures when air was admixed in flow rates higher than stoichiometric ratio.

These results are consistent with the hypothesis mentioned in the previous section. The only addition of oxygen in substoichiometric ratio to generated hydrogen, simple gas phase modification in the gas/liquid separator, can substantially improve trapping conditions and suppress mutual interference effects of As, Bi and Sb. Curiously, when employing simple hydride generation systems in batch and manual continuous flow modes of operation, air can be entrained during sample introduction step into the gaseous phase, for example when switching manually the sampling capillary between sample and blank solutions. Consequently, mutual interference effects can be reduced without any intention. This might be the reason why different effects of co-generated interferent hydrides can be found. When using more sophisticated generation systems, e.g. equipped with sample introduction valves and pumps, only a very low amount of oxygen at a trace level, related to air dissolved in the reactants solutions, can be found in the gaseous phase.

The determination of selenium can be performed preferably at 400 °C (below 600 °C) under addition of oxygen simply in form of air corresponding at optimum in stoichiometry to 50–70% of generated hydrogen. Standard tube life time of THGA is preserved under these conditions. Thus, splitting and tailing of analyte signals can be significantly suppressed and total recovery of signals within an experimental uncertainty better than 10% relative standard deviation, usually accepted as a tolerance limit to interference, can be achieved. Selenium collection can be performed also at elevated temperatures above 600 °C applying stoichiometric ratio of added oxygen to generated hydrogen. In this instance, the same signals were usually

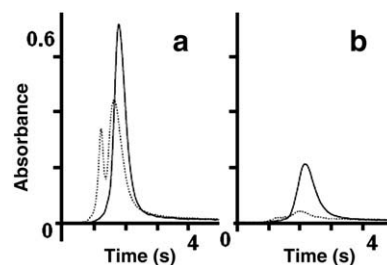


Fig. 6. Effect of admixing air into the gaseous phase during collection of selenium hydride (4 ng Se) generated and trapped simultaneously with arsine (10 µg As) at temperatures of 400 °C (a) and 900 °C (b) within a modified tube (200 µg Ir). Dotted and solid lines represent transient signals (196.0 nm line) related to presence of trace impurities of oxygen dissolved in reactant solutions and to addition of oxygen in substoichiometric amount of 71% to generated hydrogen (conversion factor 0.71), respectively.

recorded for the analyte in absence and presence of the interferent. However, reduced sensitivity of 60 to 70% of that found at 400 °C can only be achieved and high risk of graphite corrosion can be expected. Reduced sensitivity can be compensated for by the standard addition method in this high temperature approach.

Acknowledgements

This work was performed within the Institutional research plan AV0 Z40310501 and supported financially by The Grant Agency of the Czech Republic (Project No. 203/06/1441). The authors thank the colleagues from the Institute of Analytical Chemistry ASCR, Mr. J. Kratzer for helpful assistance in thermodynamic calculations and Dr. J. Dědina and his co-worker Dr. T. Matoušek for stimulating and critical comments during the experimental work.

References

- [1] J. Dědina, D.L. Tsalev, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Chichester, 1995, pp. 56–60.
- [2] J. Dědina, V. Korunová, T. Matoušek, M. Vobecký, In-situ trapping in graphite furnaces: efficiency and interferences, in: E. Krakovská, S. Ruzickova (Eds.), 14th Seminar on Atomic Spectrometry, Proceedings, High Tatras – Podbanske, Slovak Republic, ISBN: 80-88896-26-6, 1998, pp. 53–59.
- [3] V. Korunová, J. Dědina, T. Matoušek, M. Vobecký, Interferences with selenium hydride trapping in graphite furnace – radiotracer and atomic absorption investigation, in: I. Rubeska, B. Dočekal (Eds.), 3rd European Furnace Symposium, Book of Abstracts, Prague, Czech Republic, 1998, p. P/I 28.
- [4] V. Korunová, J. Dědina, M. Vobecký, Radiotracer and atomic absorption investigation of interferences with selenium hydride trapping in permanently modified graphite furnace, in: S. Akman, B. Welz (Eds.), CSI XXXIth Pre-Symposium: Electrothermal Atomization and Vaporization Techniques in AAS, OES and ICP-MS, Book of Abstracts, Nevsehir, Turkey, 1999, p. 49.
- [5] B. Dočekal, Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices: part 2. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a surface and in a cavity of a graphite rod, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 497–503.
- [6] B. Dočekal, J. Dědina, V. Krivan, Radiotracer investigation of hydride trapping efficiency within a graphite furnace, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 787–794.
- [7] B. Dočekal, Ş. Gücer, A. Selecká, Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices: part 1. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a molybdenum foil strip, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 487–495.
- [8] B. Dočekal, P. Marek, Optimization of nickel tetracarbonyl generation and nickel in situ trapping within a transversely heated graphite furnace for atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 535–543.
- [9] J. Leitner, P. Vonka, P. Chuchvalec, Software Chemeq®, Institute of Chemical Technology (ICT), Prague, Czech Republic, 1995.
- [10] A. D'Ulivo, L. Lampugnani, J. Dědina, Effect of contamination by oxygen at trace level in miniature flame hydride atomisers, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 40–45.
- [11] T. Matoušek, J. Dědina, W. Frech, On-line atomization of selenium hydride in graphite furnaces: mechanism and interferences, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1323–1329.
- [12] R.E. Sturgeon, S.A. Willie, G.I. Sproule, P.T. Robinson, S.S. Berman, Sequestration of volatile element hydrides by platinum group elements for graphite-furnace atomic-absorption, *Spectrochim. Acta Part B* 44 (1989) 667–682.

Príloha 11

**EUROPEAN
CURRICULUM VITAE
FORMAT**



MENO **FURDÍKOVÁ ZUZANA**

DÁTUM NARODENIA 3.6.1980

PRACOVNÉ SKÚSENOSTI

Dátum (od – do)	máj 2007-súčasnosť
Názov a adresa inštitúcie	PLIVA-Lachema a.s., Karásek 1, 621 33 Brno
Pozícia	Špecialista registrácií
Dátum (od – do)	august 2005- máj 2007
Názov a adresa inštitúcie	PLIVA-Lachema a.s., Karásek 1, 621 33 Brno
Pozícia	Manažér banky referenčných štandardov
Dátum (od – do)	január 2004 – jún 2005
Názov a adresa inštitúcie	Laboratórium stopovej prvkovej analýzy, Ústav analytickej chémie, Akadémie vied Českej republiky v.v.i. v Brne, Veveří 97, 602 00
Pozícia	Odborný pracovník

VZDELANIE

Dátum (od – do)	2003-súčasnosť
Typ štúdia, názov a adresa inštitúcie	Postgraduálne štúdium Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
Dátum (od – do)	december 2004
Typ štúdia, názov a adresa inštitúcie	Rigorózne skúšky Katedra analytickej chémie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Komenského Bratislava, Mlynská dolina, pav.G, 842 15 Bratislava
Udelený titul	RNDr.
Dátum (od – do)	1998-2003
Typ štúdia, názov a adresa inštitúcie	Magisterské štúdium Katedra analytickej chémie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Komenského Bratislava, Mlynská dolina, pav.G, 842 15 Bratislava
Udelený titul	Bc., Mgr.